மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம்

(MOLECULAR REARRANGEMENTS)

டாக்டர் P. ஷண்முகம்



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த.பா.நி.(க.வெ.)வரிசை எண்— 326

மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம்

ஆசிரியர்
டாக்டர் பி. சண்முகம்,
ரீடர், கரிம வேதியியல் துறை,
சென்னைப் பல்கலைக் கழகம்,
சென்னை.





தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—May 1972

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 326

MOLECULAR REARRANGEMENTS

Dr. P. SHANMUGAM

Net Price Rs. 5-00
(No discount)

Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare.

Printed by
MEENAKSHI ACHAGAM,
MADRAS-2

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்

(தமிழகக் கல்வி-உள்ளாட்சித்துறை அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினோராண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.) 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்ல வேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம்' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 326ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை 361 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

முன்னுரை

இந்நூல் பல மூலக்கூறு (Molecular Rearrangement) அமைப்பு மாற்றங்களைத் தொகுத்து எழுதப்பட்ட தொன்றாகும். படிப்போர்க்குத் தெளிவாக விளங்க வேண்டுமென்ற குறிக்கோளை மனத்தில் கொண்டு, விவரித்துச்செல்லாமல், குறிப்பிட்ட ஒரு சில உதாரணங்களைக் கையாண்டு எழுதியுள்ளேன். இந்நூல் இளங்கலை வேதியியல் (B.Sc.) மாணவர்களுக்குப் பெரிதும், முதுகலை வேதியியல் (M.Sc.) மாணவர்களுக்கு ஓரளவும் பயன் தருமென்று நம்புகிறேன்.

பெ. சண்முகம்

உள்ளடக்கம்

எதிர் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள்

பக்கம்

அரோமேட்டிக் மூலக்கூற்றுள் அமைப்பு மாற்றங்கள்

மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம்

(Molecular Rearrangement)

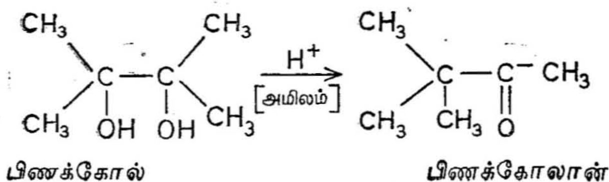
ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு தொகுதியானது (Group) ஒரு அணுவிலிருந்து மற்றொரு அணுவிற்கு இடம் பெயர்வதற்கு மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு பிரிக்கலாம்:

1. நேர் அயனி இடமாற்றம் (Anionotropic Rearrangement)
2. எதிர் அயனி இடமாற்றம் (Cationotropic Rearrangement)
3. தனித்தியங்கு உறுப்பு இடமாற்றம் (Free Radical Rearrangement)

நேர் அயனி இடமாற்றம்

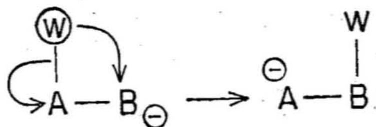
பிணக்கோல் (Pinacol) என்ற இரட்டை மூவ்விணைய ஆல்க்ககால்கள், (Ditertiary alcohols) பிணக்கோலோன்கள் (Pinacolone) என்ற கீட்டோன்களாக மாறும் வினைக்கு பிணக்கோல்- பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர். இதை நேர் அயனி அமைப்பு மாற்றத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கூறலாம்.



பிணக்கோல் பிணக்கோலான்

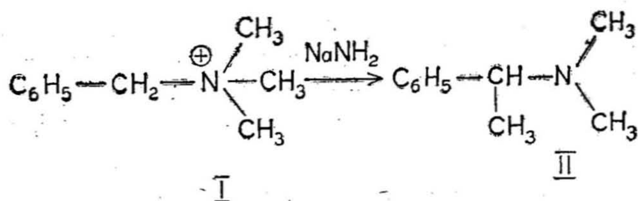
இவ்வமைப்பு மாற்றத்தில் இடம் பெயரும் தொகுதி -CH தன்னுடைய எலக்ட்ரான்களுடன் அடுத்துள்ள கரியணுவிற்கு இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றது.

எதிர் அயனி அமைப்பு மாற்றம்
(Cationotropic Rearrangement)



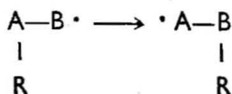
இவ்வமைப்பு மாற்றத்தின்போது இடம் பெயரும் தொகுதி தன்னுடைய இணைப்பு எலக்ட்ரான்களை (Bonding pair of electrons) இழந்து இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றது.

இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக சிடீவன்சு அமைப்பு மாற்றத்தைக் கூறலாம் (Stevens Rearrangement).



பென்சைல் மும்மீதைல் அம்மோனியம் உப்பு (I) (Benzyl trimethyl Ammonium salt) காரக் கரைசலின் முன்னிலையில் N-N இரு மீத்தைல் (பினைல் மீத்தல்) மீத்தைல்அமீனாக (II) [N-N dimethyl (phenye methyl) Methylamine] மாற்றம் அடைகின்றது.

தனித்தியங்கு உறுப்பு அமைப்பு மாற்றம்
(Free Radical Rearrangement)

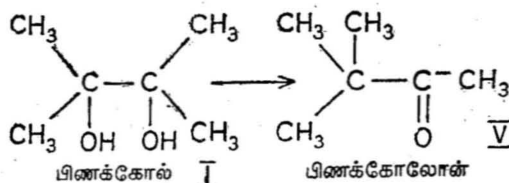


இவ்வமைப்பு மாற்றத்தின்போது இடம் பெயரும் தொகுதி ஒரு எலக்ட்ரானுடன் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றது

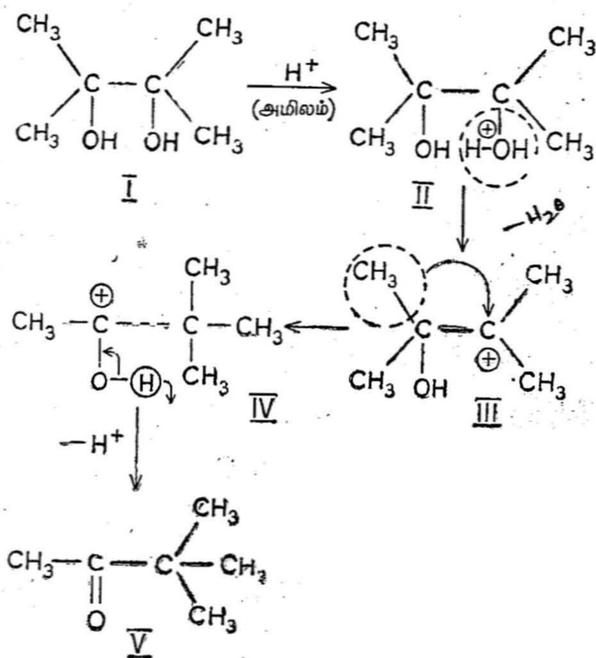
கீழ்க்காணும் இடமாற்றங்களை நேர் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் என்ற தலைப்பின் கீழ் விவரிக்கலாம்.

1. பிணக்கோல்-பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம் (Pinacol -pinacolone rearrangement)
2. பென்சில் பென்சிலிக் அமில அமைப்பு மாற்றம் (Benzil Benzilic acid rearrangement)
3. உல்ப் அமைப்பு மாற்றம் (Wolf rearrangement)
4. பெக்மன் அமைப்பு மாற்றம் (Beckmann rearrangement)
5. ஃகாப்மான் அமைப்பு மாற்றம் (Hoffmann rearrangement)
6. லாசன் அமைப்பு மாற்றம் (Lossen rearrangement)
7. கர்ட்டியசு அமைப்பு மாற்றம் (Curtius rearrangement)
8. சுமித் அமைப்பு மாற்றம் (Schimidt rearrangement)
9. ஆல்டிகைடு-கீட்டோன் அமைப்பு மாற்றம் (Aldehyde - Ketone rearrangement)
10. டெம்யானேவ் அமைப்பு மாற்றம் (Demyanov rearrangement)
11. வேக்னர் மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றம் (Wagner Meerwein rearrangement)
12. அசிலாயின் அமைப்பு மாற்றம் (Acyloin rearrangement)
13. பெவர்சிகி அமைப்பு மாற்றம் (Favorskii rearrangement)
14. ஃகைடிராக்சில் அமீன் அமைப்பு மாற்றம் (Hydroxylamine rearrangement)
15. வான்ரிச்சர் அமைப்பு மாற்றம் (Von Richter rearrangement)
16. சோம்லெட் ஃகாசர் அமைப்பு மாற்றம் (Sommlet-Hauser rearrangement)
17. சுமைல்சு அமைப்பு மாற்றம் (Smiles rearrangement)
18. டையீனேன்-பீனல் அமைப்பு மாற்றம் (Dienone-phenol rearrangement)
19. ஃகைடிரோ பெராக்சைடுகளின் அமைப்பு மாற்றம் (Rearrangement of Hydroperoxides)

1. பிணக்கோல்-பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம்

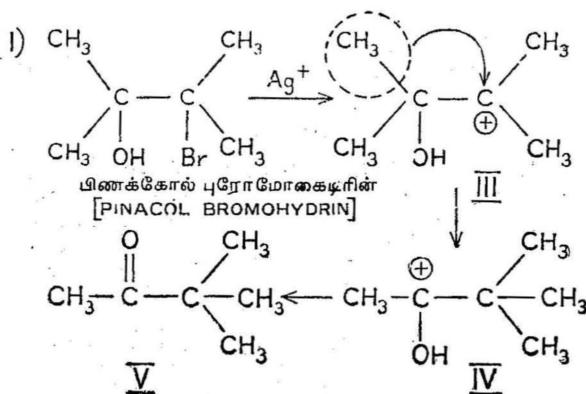


மேலே குறிப்பிட்ட பிணக்கோல் (I) ஒரு இரட்டை மூவ்விணைய ஆல்ககால் (ditertiary alcohol) இது போன்ற ஆல்ககால்களை அமிலங்களுடன் சேர்க்கும்போது கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன இதன் இயங்குமுறை பின் வருமாறு:

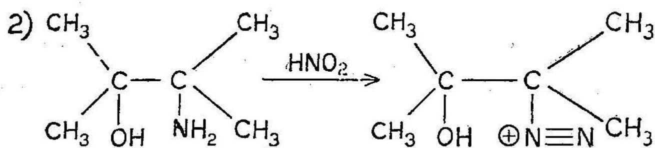


அமிலத்திலுள்ள புரோட்டான் (Proton) I இல் உள்ள— OH தொகுதியில் படிகின்றது. பின்னர் II H_2Oவை இழந்து III ஆக மாறுகின்றது. அப்பொழுது அடுத்த கரியணுவில் உள்ள CH_3 தொகுதி மேற்குறித்தபடி இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றது. பின் IV-ல் இருந்து புரோட்டான் வெளியேற்றப்பட்டு சேர்மம் V உண்டாகிறது.

—OH தொகுதியை உடைய கரியணுவிற்கு α- இடத்தில் உள்ள கரியணுவின்மீது நேர்மின் சுமை (Positive Charge) உண்டாக்கக் கூடிய மற்ற சேர்மங்களிலும் இவ்வினை நடைபெறும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக β-புரோமோ ஆல்ககால்களையும், அமினோ ஆல்ககால்களையும் கூறலாம்.

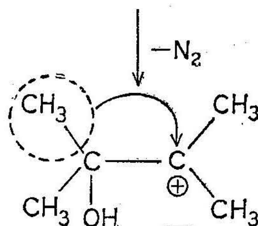


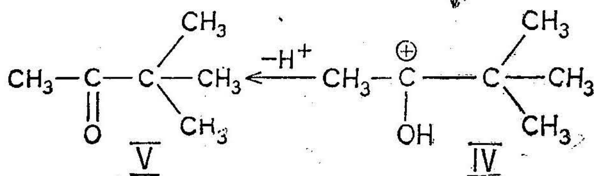
2)



2,3) இரு மீத்தைல் 3அமினோ பியூட்டனல்

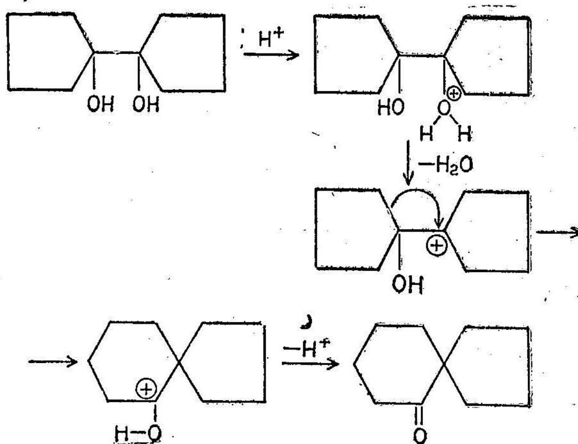
2,3) DIMETHYL 3—AMINO BUTANOL





பிணக்கோல்-பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம், வளைய பிணக்கோல்களிலும் (Cyclic Pinacoles) நடைபெறுகின்றது.

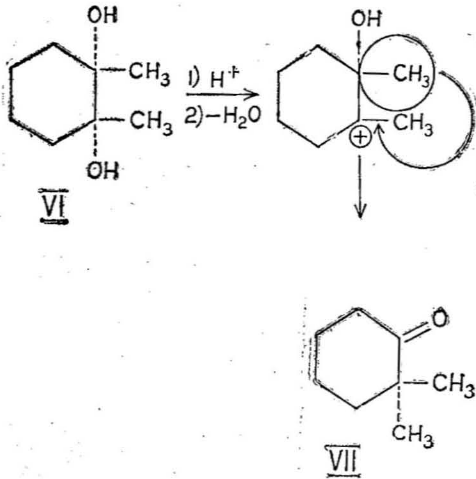
(உ-ம்)



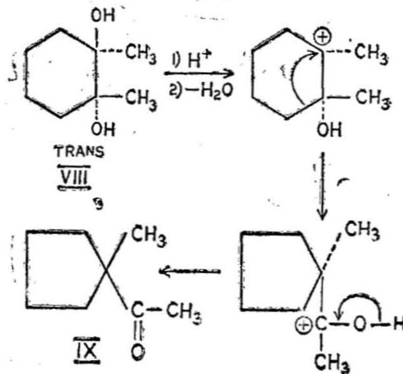
இவ்வமைப்பு மாற்றம் நடைபெறுவதற்கு இடம் பெயரும் தொகுதி, நீராக வெளியேறும்-OH தொகுதிக்கு எதிர்ப்புறத்தில் அமைய வேண்டும்.

[உ-ம்]

ஒருபக்க *1.2* இரு மித்தைல் 1·2 இருகைடிராக்சி வளைய ஃகெக்சேன் *(vi)* (Cis 1·2 dimethyl 1·2 dihydroxy Cyclo hexane) இவ்வினைக்குட்பட்டு எதிர்பார்த்தபடி *2·2* இரு மீத்தைல் வளைய ஃகேக்சனேனைக் (VII) [2 : 2 dimethyl Cyclo hexanone] கொடுக்கிறது.

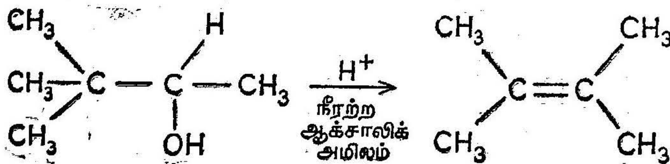


ஆனல் எதிர்ப்பக்க *1 : 2* இரு மீத்தைல் *1 : 2* இரு கைடிராக்கி ஃகெக்சேன் (VIII) (Trans 1 : 2 Dimethyl 1 : 2 Dihydroxy Cyclo hexane) இவ்வினையின்போது *1* மீத்தைல் *1* அசிடைல் வளைய பென்டேனைத் (IX) [1 Methyl 1 acetyl Cyclopentane] தருகிறது.

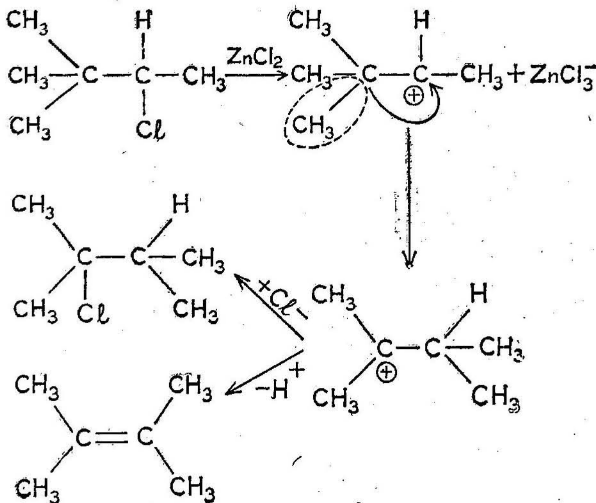


ரிட்டிரோ பிணக்கோல்-பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றம் (Retropinacol Pinacolone rearrangement)

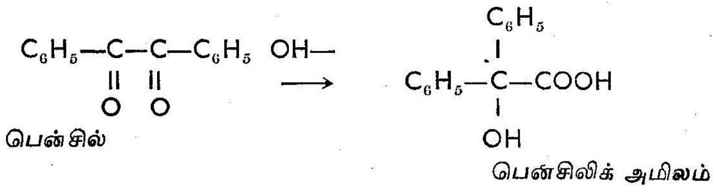
2 : 2 இருமீத்தைல் 3 ஹைடிராக்சி பியூட்டேன்களை [2 : 2 Dimethyl 3-hydroxy butanes] நீரற்ற ஆக்சாலிக் அமிலங்களுடன் சேர்த்து சூடாக்குவோமானால் நால் மீத்தைல் எத்திலீன் [Tetra methyl ethylene] கிடைக்கும்.



மேற்கூறப்பட்ட வினை ரிட்டிரோ பிணக்கோல் பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகும். இதே அமைப்பு மாற்றத்தை ஃஹேலசன் வழிப்பொருள்களும் (Halogen derivatives) அடைகின்றன.

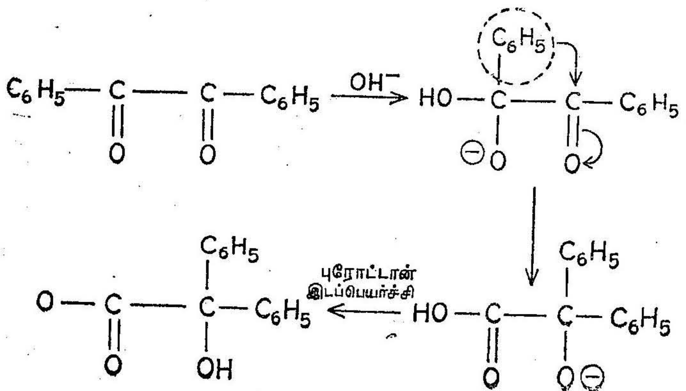


2. பென்சில்-பென்சிலிக் அமில அமைப்பு மாற்றம் (Benzil-benzilic Acid rearrangement)

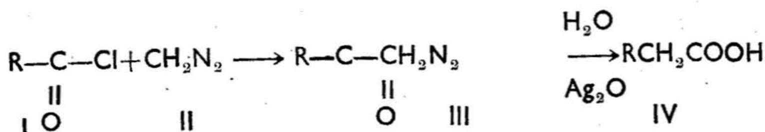


α-இரு கீட்டோன்களை (α-diketones) காரத்துடன் (alkali) சேர்க்கும்பொழுது α-ஹைடிராக்சி அமிலங்கள் உண்டாகின்றன (α-OH acid) இவ்வினைக்கு பென்சில்-பென்சிலிக் அமில அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர். அரைல் (aryl) தொகுதிகளையுடைய சேர்மங்களே இவ்வினையைக் காட்டினாலும் அலிபேட்டிக் கீட்டோன்களும் இவ்வினை புரிகின்றன. -OHக்குப் பதிலாக அல்காக்சைடுகளைப் (Alkoxides) பயன்படுத்தினால் தகுந்தாற் போன்ற எசுடர்கள் (esters) உண்டாகின்றன. ஆக்சிசனை ஏற்றுக்கொள்ளக்கூடிய அல்காக்சைடு அயான்களை இதற்குப் பயன்படுத்தக்கூடாது. ஏனெனில் அவை பென்சிலை, பென்சாயினாகக் குறைத்து (reduced) விடும். அராக்சைடு (Aroxide) அயான்கள் இவ்வினைக்குப் போதுமான அளவு காரத்தன்மையை (basic strength) உடையன அல்ல.

இதன் இயங்குமுறை பின்வருமாறு: மேலே காணலாம்.

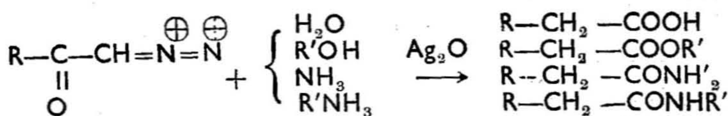


3. உல்ப் அமைப்பு மாற்றம் (Wolf rearrangement)



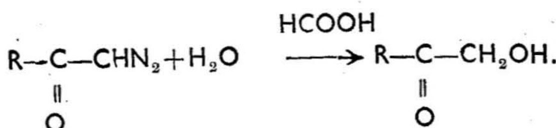
அசைல் ஃகேலைடுகளை (acyl halides), ஒரு கரியணு அதிகமாக வுள்ள கார்பாக்சிலிக் அமிலமாக மாற்றும் வினைக்கு ஆன்ட்-எசுடர்ட் தொகுப்பு (Arndt-Eistert synthesis) என்று பெயர். இவ்வினையின் முதல் படியில் அசைல் ஃகெலைடுடன் (I) டையசோ மீத்தேன் (II) (diazomethane) வினைபுரிந்து டையசோ கீட்டோன் (III) ஐக் கொடுக்கின்றது.

இந்த டையசோ மீத்தைல் கீட்டோன்கள் நீர், ஆல்ககால் அம்மோனியா, ஆமீன்கள் போன்றவற்றுடன் வினை புரிந்து அமில வழிப்பொருள்களாக (Acid derivatives) மாற்றம் அடைகின்றன. இம்மாற்றத்திற்கு உல்ப் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர். இவ் வினை சில்வர் ஆக்சைடு (Silver oxide) முன்னிலையில் நடைபெறும்.



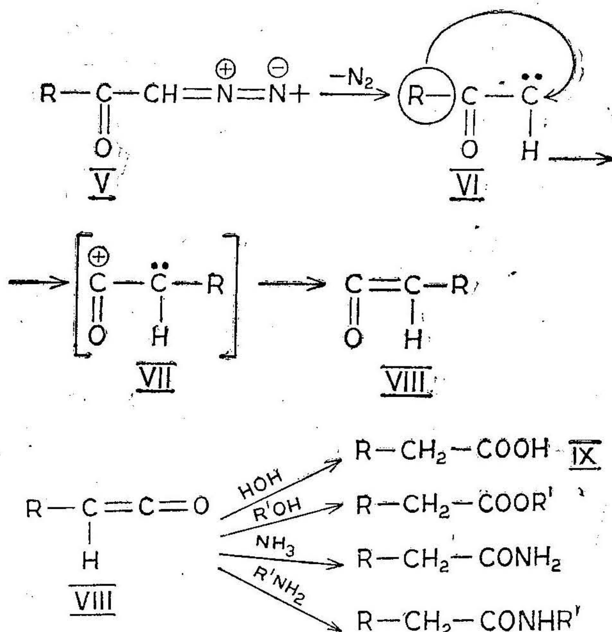
டையசோ மீத்தைல் கீட்டோன்

நீரும், பார்மிக் அமிலமும் வினை ஊக்கி (catalyst) இன்றி டையசோ கீட்டோன்களுடன் வினை புரிந்து கைடிராக்சி மீத்தைல் கீட்டோன்களைத் (Hydroxy methyl ketones) தருகின்றன.



R என்பது அரைல் தொகுதியாகவோ அல்கில் தொகுதி யாகவோ இருக்கலாம்.

இயங்குமுறை;



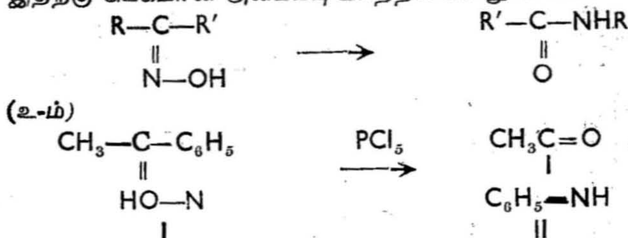
டையசோ கீட்டோன் V, நைட்ரசனை இழந்து VI ஆக மாற்றமடைகின்றது. இந்நிலையில் கரியணு திறந்த ஆறெண் கூட்டத்தைப் (open sextet) பெற்று விடுகிறது. தொகுதி R தன் இரு எலக்ட்ரான்களுடன் இக் கரியணுவிற்கு இடம்பெயருகிறது, இதனுல் கீட்டீன் VIII (Ketene) உண்டாகிறது. இக் கீட்டீன் நீரால் தாக்கப்பட்டு அமிலம் IX ஐத் தருகின்றது.

இவ் வினை குறைந்த படிவரிசையிலிருந்து (lower homologues) உயர் படிவரிசை அமிலங்களைத் (higher homologues) தொகுக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

4. பெக்மன் அமைப்பு மாற்றம் (Beckmann Rearrangement)

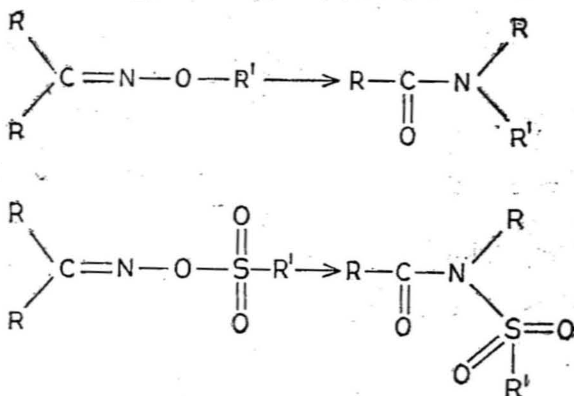
ஆக்சைமுகள் (Oximes), பாசுபரசு பென்டாக்குளோரைடு (Phosphorus pentachloride), பாசுபரசு ஆக்சிகுளோரைடு

(Phosphorus oxychloride) கந்தக அமிலம், (H_2SO_4 கைடிரசன் குளோரைடு (HCl) அசிடைல் குளோரைடு (Acetyl chloride), அல்லது ஆன்டிமனி பென்டா குளோரைடு போன்ற ஏதாவது ஒன்றுடன் கூடி அமைடுகளாக (amides) மாற்றமடைகிறது. இதற்கு பெக்மான் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.



அசிடோ பிஞேன் ஆக்சிம் (Aceto phenone oxime) பாசுபரசு பென்டாகுளோரைடு முன்னிலையில் அசிடனிலேடு ('I) (Acetanilide) ஆக மாற்றம் அடைகின்றது.

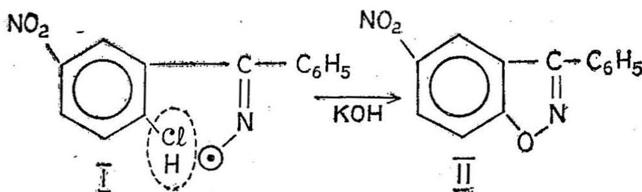
மேலே குறிப்பிட்டது போல ஈதர்களும் எசுடர்களும் (ethers and esters) இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படும்.



இம் மாற்றத்தில் முக்கியச் சிறப்பு என்ன என்றால் எதிரெதிரே உள்ள தொகுதிகள்தான் இடம் பெயருகின்றன. (Group trans to the hydroxyl group).

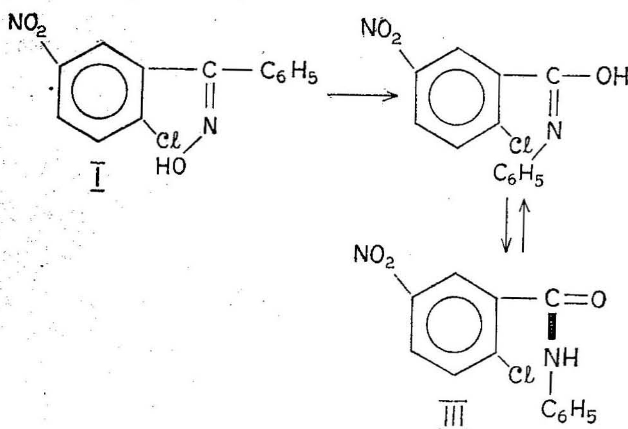
—OH தொகுதிக்கு எதிர்ப்புறத்தில் (trans) உள்ள தொகுதிதான் இடம் பெயருகின்றது என்பதற்கு நிரூபணம்:-

2 குளோரோ 5 நைட்ரோ பென்சோ பினோன் ஆக்சைம் (2 Chloro 5 nitro Benzo phenone oxime) KOH முன்னிலையில் HClஐ மிக வேகமாக வெளியேற்றி ஐசோ ஆக்சசோலைக் (iso oxazole) கொடுக்கிறது.



இதிலிருந்து சேர்மம் I-ல் குளோரினும் கைடிராக்சிலும் அருகாமையில் உள்ளன என்பது தெரிகிறது. C_6H_5- தொகுதி யானது —OH-ச்கு எதிர்ப்புறத்தில் (trans) இருப்பதும் தெரிகிறது.

இது பெக்மன் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்பட்டு குளோரோ நைட்ரோ பென்சனிலைடுவைக் III கொடுக்கின்றது.



இயங்குமுறை ;

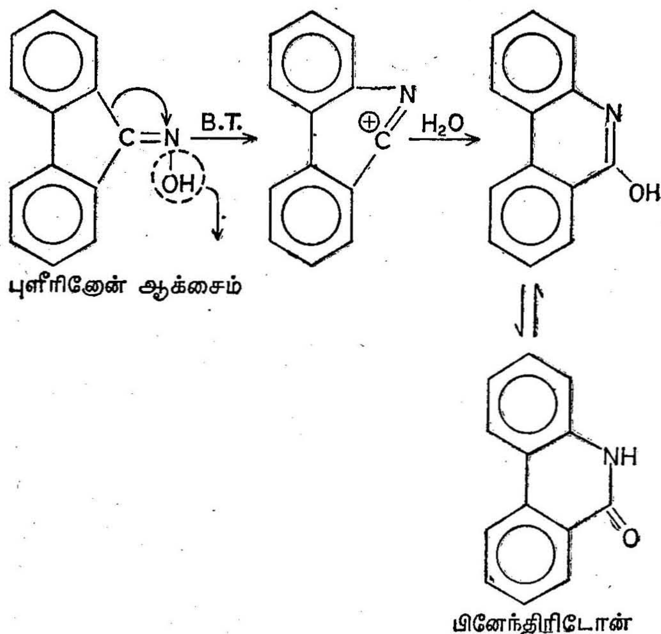
$R-C(=N-OH)-R'$ (IV) $\xrightarrow{H^+}$ $R-C(=N-OH_2^{\oplus})-R'$ (V) $\xrightarrow{-H_2O}$ $\overset{\oplus}{C}(=N-R)-R'$ (VI)

$\xrightarrow{H_2O}$ $H_2\overset{\oplus}{O}-C(=W-R)-R'$ (VII) $\xrightarrow{-H^+}$ $HO-C(=N-R)-R'$ (VIII) $\rightleftharpoons$ $O=C(-NHR)-R'$ (IX)

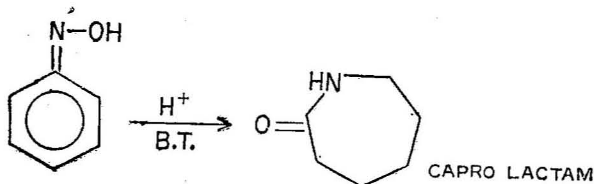
சேர்மம் IV, அமிலத்திலுள்ள புரோட்டானும் கூடி நடுநிலைச் சேர்மம் Vஐக் கொடுக்கிறது. VH_1O வை இழக்கின்றது. பின்னர் R தொகுதி நைட்ரசன் அணுவிற்கு இடம் பெயர்ந்து கார்போனியம் அயன் VI ஐக் கொடுக்கின்றது. இது நீருடன் சேர்ந்து VII ஆக மாற்றம் அடைகின்றது. அது புரோட்டானை இழந்து சேர்மம் VIII கிடைக்கின்றது. VIIi இயங்கு சமநிலைக்கு உட்பட்டு (Tautomersied) அமைடு IXஐத் தருகின்றது.

இந்த அமைப்பு மாற்றத்திற்கு மேலும் சில எடுத்துக்காட்டுகள்.

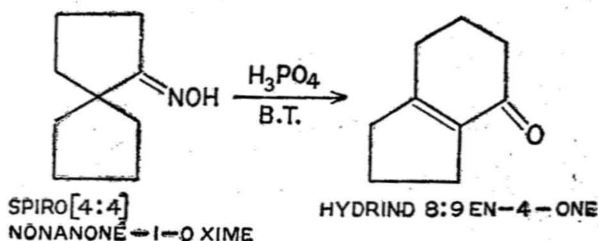
(அ) புளீரினோன் ஆக்சைம் (Fluorenone oxime) பெக்மன் அமைப்பு மாற்றமடைந்து பினேந்திரிடோன் (Phenanth ridone) உண்டாகிறது.



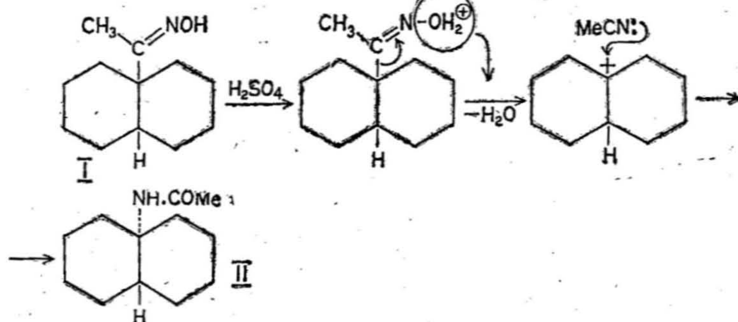
(ஆ.) வளைய கெக்சனேன் ஆக்சைம் (Cyclo Hexanone oxime) பெக்மன் அமைப்பு மாற்றமடைந்து கேப்ரோ லேக்டமைத் (capro lactam) தருகின்றது



(இ) இசுபைரோ (4 : 4) நொனனேன் 1-ஆக்சைம் பாலி பாசு பாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் கைடிரின்ட் 8 : 9 ஈன் - 4 - ஒன் (Hydrind) 8 : 9 en-4-one) உண்டாகின்றது.

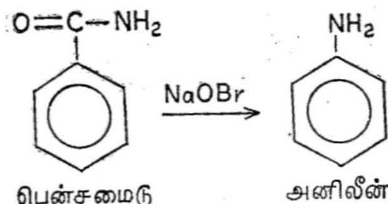


(ஈ) 9-அசிடைல்-ஒரு பக்க-டெகலின் ஆக்சைம் (I) (9-Acetyl-cis Decalin oxime) கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் 9-N-அசிடைல் டெகலின் ஆமின் II ஐத் தருகின்றது (Trans).



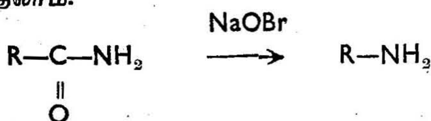
5 ஃகாப்மான் அமைப்பு மாற்றம் (Hoffmann Rearrangement)

அமைடுகள் (amides) சோடியம் ஃகைப்போ புரோமைட்டுடன் (Sod. hypobromite i. e. $NaOH+Br_2$) சேர்ந்து அமீன்களைக் (Amines) கொடுக்கின்றன. பென்சமைடு (Benzamide), இவ்வினை புரிந்து அனிலீனை (aniline) உண்டாக்குகிறது.

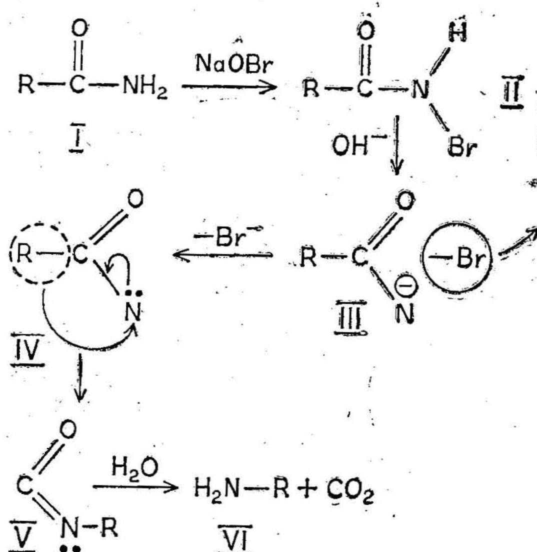


இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்குக் ஃகாப்மன் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

பொதுவாக இவ்வமைப்பு மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்:



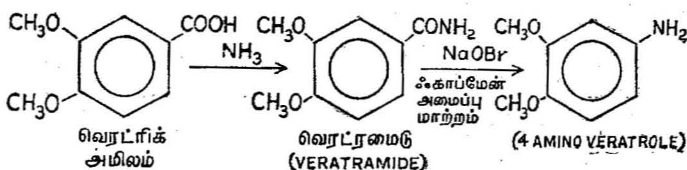
இயங்குமுறை



அமைடுடன் I NaOBr வினைபுரிந்து புரோமைடு ஐக் II கொடுக்கின்றது. இவ்வினை கார ஊடகத்தில் நடைபெறுகிறது. இந்தச் சூழ்நிலையில் புரோமைடு II இல் இருந்து புரோட்டான் நீக்கப்பட்டு எதிர் அயனி (anion) III உண்டாகிறது. பிறகு புரோமின் அணு எட்டெண் எலக்ட்ரான் கூட்டத்துடன் (with a complete electronic octet) எதிர் அயனி III இல் இருந்து பிரிகிறது. இதனால் நைட்டிரசன் ஆறென் எலக்ட்ரான் கூட்டத்துடன் நிற்கிறது (IV). இறுதியாகத் தொகுதி—R தன்னுடைய எலக்ட்ரான்களுடன் கரியணுவிலிருந்து நைட்டிரசன் அணுவிற்கு இடம் பெயர்கிறது. இதன் பயனாக ஐசோ சயனேட்டு V என்ற நிலையில்லாத (unstable)

இடைநிலைச் சேர்மம் உண்டாகிறது. இந்த ஐசோ சயனேட்டு நீரால் சிதைவுக்கு உட்பட்டு (Hydrolysed) அமீன் IV ஐத் தருகிறது.

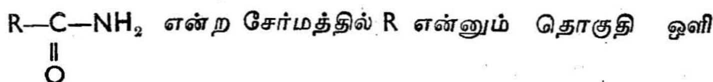
இவ்வினை பெரிதும் பயனுள்ளதொன்றாகும். நேரடியாகத் தயாரிக்க முடியாத சில அமீன்களை இவ்வினையின் மூலம் எளிதில் தயாரிக்க முடியும். எடுத்துக்காட்டாக வெரட்ரமீனைக் (veratramine) கூறலாம். வெரட்ரிக் அமிலத்திலிருந்து எளிதில் கீழ்க் கண்டவாறு வெரட்ரமீனைத் தயாரிக்கலாம்.



இதேபோன்று 3:4 இரு ஆக்சி மெத்திலீன் அனிலீனை (3:4 Dihydroxy Methylene Aniline) பெப்ரோனிலிக் அமில அமைடி லிருந்து (Piperonylic acid amide) தயாரிக்கலாம்.

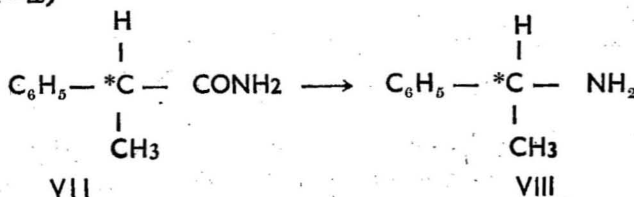


ஃகாப்மன் அமைப்பு மாற்றத்தின் முப்பரிமாண வேதியல் :— (Stereochemistry of Hoffmann rearrangement).

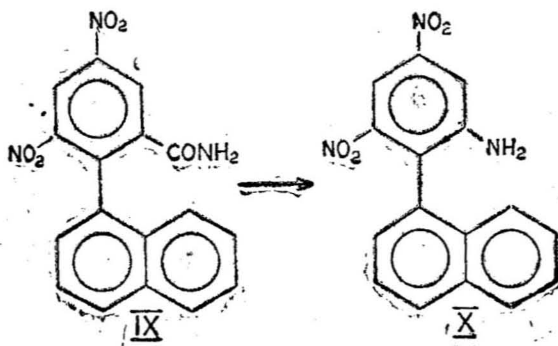


R—C(=O)—NH$_2$ என்ற சேர்மத்தில் R என்னும் தொகுதி ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாக (Optically actives) இருந்து மூலக்கூற்றின் மற்ற பகுதியுடன் தன்னுடைய சமச்சீரற்ற (asymmetric) கரியணுவால் இணைக்கப்பெற்றிருந்தால் ஃகாப்மன் அமைப்பு மாற்றத்தின் பொழுது R— தனது ஒளி சுழற்றும் தன்மையை முற்றிலும் தக்க வைத்துக் (retained its configuration) கொள்கிறது. இம்மாதிரி ஒளி சுழற்றும் தன்மையைத் தக்கவைத்துக் கொள்ளும் தன்மை இலாசன் (Lossen-curtius), கர்ட்டியசு ஆகிய அமைப்பு மாற்றங்களிலும் காணப்படுகின்றன.

(உ—ம்)



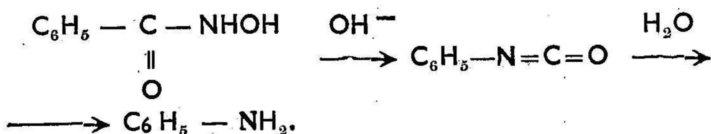
இவ்வினையில் இடவலம்புரி சமநிலையாக்குதல் (Racemisation) சிறிதும் நடைபெறுவதில்லை. ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பென்சைல் மீத்தைல் அசிடிக் அமில அமைடு VII, அதற்குச் சமமான ஒளி சுழற்றும் தன்மை உடைய ஆமீனைக் (VIII) கொடுக்கின்றது. இதே போன்று ஒளி சுழற்றும் தன்மை உடைய 3 : 5 இரு நைட்டிரோ -2- (α-நேப்தைல்) பென்சமைடு [optically active 3 : 5 dinitro -2- (α) naphthyl) benzamide] (IX) ஃகாப்மான் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்பட்டு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய அதே உருவ அமைப்புக் கொண்ட அமீன் X ஐக் (optically active amine of the same configuration) கொடுக்கின்றது.



6. லாசன் அமைப்பு மாற்றம்
(Lossen Rearrangement)

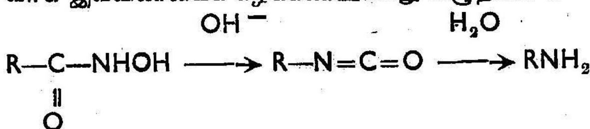
ஃகைடிராக்சமிக் அமிலங்கள் அவைகளின் அசைல் சார்புப் பொருட்கள் (their acyl derivatives) காரத்துடன் (Bases) வினை புரியும் போது ஆமீன்களை உண்டாக்குகின்றன. காரத்திற்குப் பதிலாகச் சில சமயங்களில் சூடாக்கினாலேயே இவ்வினை நடைபெறும்.

(உ—ம்)



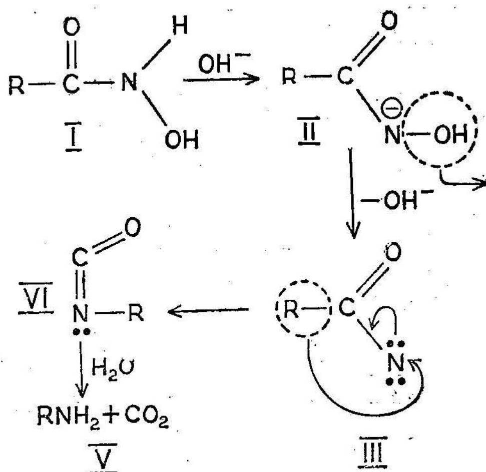
$\longrightarrow C_6H_5 - NH_2$.

இவ்வினைக்கு லாசன் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர். பொது வாக இவ்வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



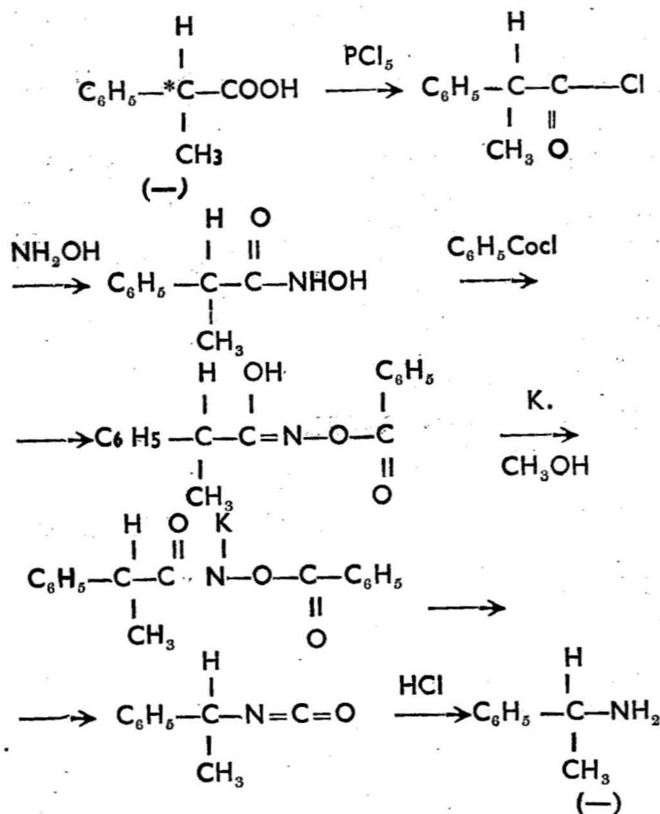
இயங்குமுறை :

இவ்வினையின் இயங்குமுறை ஃகாப்மன் கர்ட்டியசு ஆகிய அமைப்பு மாற்றங்களின் இயங்கு முறையைப் போன்றதே. இதைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு:

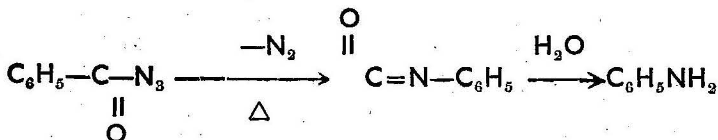
α-பினைல் ஈத்தைல் அமீனை (α-Phenyl ethylamine) VI, பென்சாயில் பினைல் மீத்தைல் அசிடோ ஃகைடிராக்சிமேட் VII (Benzoyl phenyl methyl aceto Hydroxymate) என்ற சேர்மத்திலிருந்து உருவ அமைப்பு மாறாமல் (without change in configuration) தயாரிக்கலாம்.



7. கர்ட்டியசு அமைப்பு மாற்றம் (Curtius rearrangement)

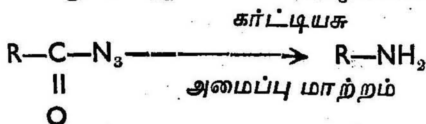
அமில அசைடுகளை (acid azides) ம் $R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-N_3$ சூடாக்கினால் ஐசோ சயனேட்டு (Isocyanates) என்ற இடைநிலைச் சேர்மம் (Intermediate cpds) உண்டாகிறது. இது நீரால் சிதைவுக்கு உட்பட்டு ஆமீனைக் கொடுக்கின்றது. இவ்வாறு அமில அசைடிலிருந்து அமீனைப் பெறும் இவ்வினைக்கு கர்ட்டியசு அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

பென்சாயிக் அமில அசைடு (Benzoic acid azide) கர்ட்டியசு வினை புரிந்து அனிலீனைக் கொடுக்கும்.



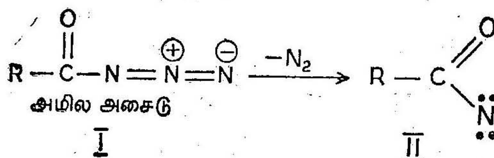
இவ்வமைப்பு மாற்றத்தின்போது அமில அசைடில் உள்ள இரண்டு நைட்டிரசன் அணுக்கள் வெளியேற்றப்படுகின்றன. பின்னர் C_6H_5 தொகுதி கரியணுவிலிருந்து நைட்டிரசன் அணுவிற்கு இடம் பெயர்கிறது. இதனால் ஐசோ சயனேட்டு என்ற இடைநிலைச் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது உடனே நீரால் சிதைவுக்கு உட்பட்டு அனிலீனைக் கொடுக்கிறது.

பொதுவாக இவ்வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

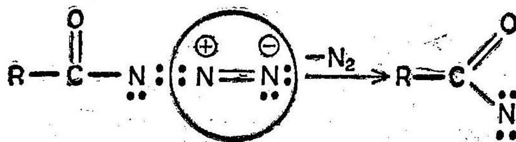


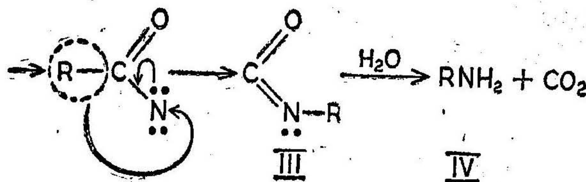
R என்பது அல்கைல் அல்லது அரைல் (Alkyl or Aryl) ஆக இருக்கலாம்.

இயங்குமுறை :



அதாவது,

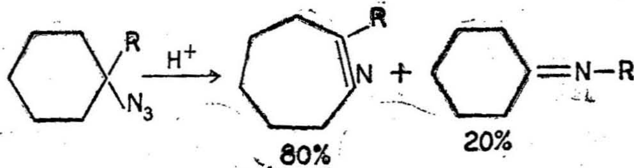




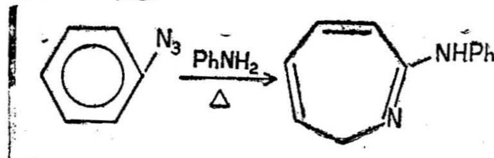
அமில அசைடு I, சூடாக்கும்போது இரு நைட்ரசன் அணுக்களை இழந்து II ஐத் தருகின்றது. இப்பொழுது R தன்னுடைய எலக்ட்ரான்களுடன் நைட்ரசன் அணுவிற்குச் செல்லுகிறது. இதனால் ஐசோ சயனேட்டு III உண்டாகிறது. இஃது உடனடியாக நீராற்சிதைவுக்கு உட்பட்டு அமீன் IV ஐத் தருகின்றது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :—

அ) வளைய அல்கைல் அசைடுகள் (Cyclo alkyl azides) வளையப் பெருக்கத்தை உண்டுபண்ணுகின்றன.

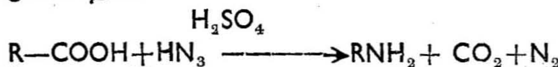


ஆ) அரைல் அசைடுகளை வெப்பப்படுத்தினால் வளையப் பெருக்கம் உண்டாகிறது.



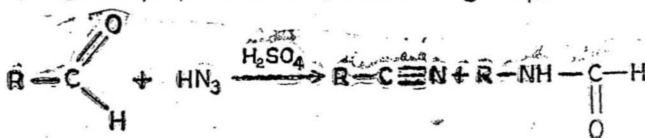
8. சுமித் அமைப்பு மாற்றம்
(Schmidt rearrangement)

அமிலங்கள் சமமூலக்கூறு அளவுள்ள (Equimolecular) ஹைடிரசாயிக் அமிலத்துடன் (Hydrazoic acid) வினை புரிந்து அமீன்களைக் கொடுக்கின்றன.

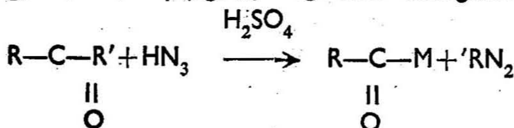


$$R—COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

ஆல்டீஹைடுகள் (Aldehydes) சமமூலக்கூறு அளவுள்ள ஹைடிரசாயிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நைட்ரைல்களையும் (Nitriles) பார்மமைடுகளையும் (Formamides) உண்டாக்குகின்றன.



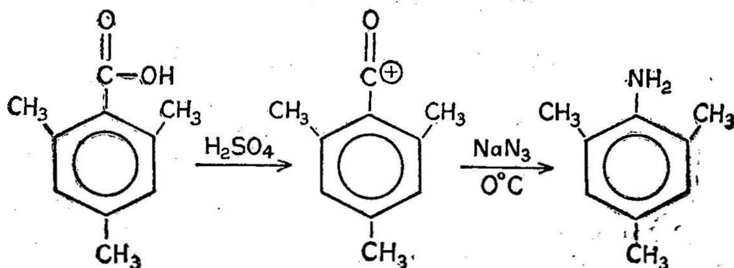
கீட்டோன்கள் சமமூலக்கூறு அளவு ஃகைடிரசாயிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து அமைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.



இவ்வினைகள் அனைத்தும் கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் நடைபெறுகின்றது. இவ்வினைக்கு சுமித் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

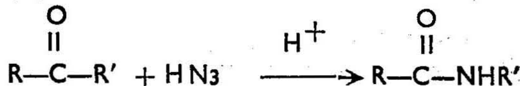
கந்தக அமில ஊடகத்தில் எளிதில் நிலையான அசைல் எதிர் அயனியை (Acyl cation) உண்டாக்கக்கூடிய அமிலங்கள் வேகமாக சுமித் வினையைப் புரிகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக 2:4:6 மும்மீத்தல்பென்சாயிக் அமிலத்தைக் கூறலாம். (2:4:6 trimethyl benzoic acid). இது நிலையான மும் மீத்தைல் பென்சாயில் எதிர் அயனியை (stable trimethyl benzoyl cation) உண்டாக்குகிறது. இவ்வெதிர் அயனி வெப்ப நிலையில் அமைப்பு மாற்றமடைகின்றது.

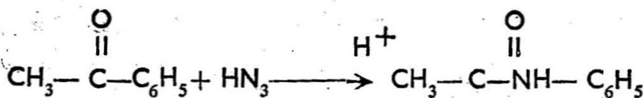


ஆனால் இதே சூழ்நிலையில் பென்சாயிக் அமிலம் சிறிதளவு அமீனைத்தான் கொடுக்கின்றது.

கீட்டோன்கள் ஃகைடிரசாயிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து அமைடைக் கொடுக்கின்றது. இவ்வினையினால் —NH— தொகுதி கார்பனைல் தொகுதிக்கும் R' தொகுதிக்கும் இடையே செருகப் படுகிறது.

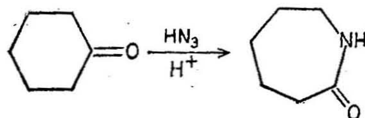


அல்கைல் அரைல் கீட்டோன்களில் அரைல் தொகுதிதான் இடப் பெயர்ச்சி அடையும்.

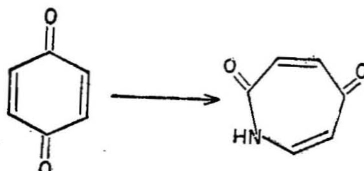


இவ்வாறு அசிட்டோ பினோன் (Aceto phenone) அசிட்டனிலைடு (Acetanilide) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

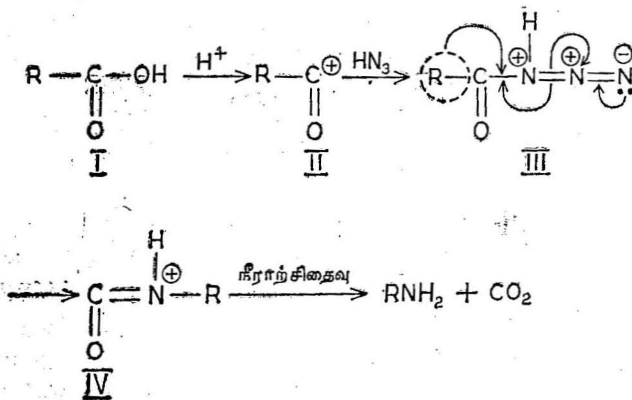
வளைய கீட்டோன்கள் (Cyclo Ketones) லேக்டம்களைக்(lactams) கொடுக்கின்றன.



குயூனோன்கள் (Quinones) 2:5 அசிபின்டையோன்களைக் (2:5 azepindiones) தருகின்றன.



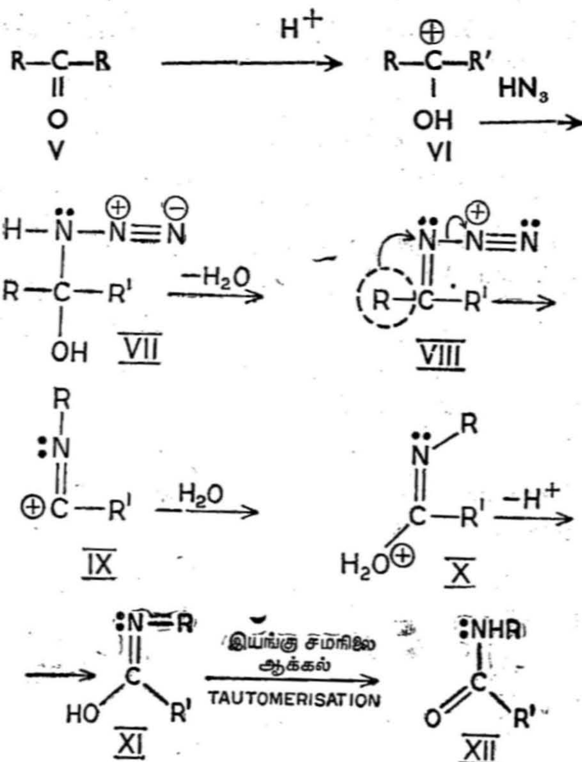
இவ்வினையைச் சில ஆல்டிகைடுகளைக் கொண்டும் செய்யலாம்.
இயங்குமுறை (அமிலங்கள்):



அமிலம் I கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் அசைல் எதிர் அயனி (acyl cation) II ஐக் கொடுக்கின்றது. இது HN_3 உடன் வினை புரிந்து அமில அசைடு III ஐத் தருகின்றது. இந்த அமில அசைடி லிருந்து இரு நைட்டிரசன் அணுக்கள் வெளியேறும்போது R-

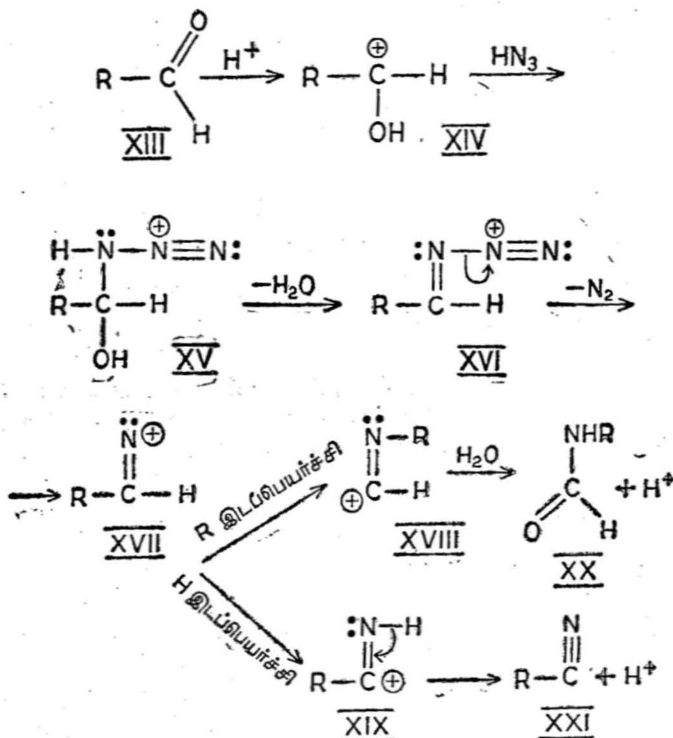
தொகுதி கரியணுவிலிருந்து நைட்டிரசனுக்கு இடம் பெயருகிறது. இதனுல் ஐசோ சயனேட்டு IV உண்டாகிறது. இஃது உடனே நீராற் சிதைவுக்கு உட்பட்டு அமீனைக் கொடுக்கின்றது.

இயங்குமுறை (கீட்டோன்கள்) :



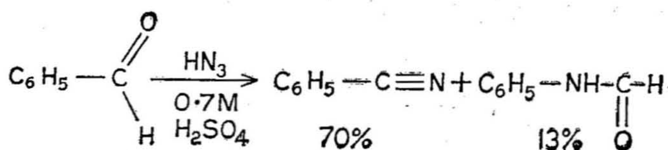
கீட்டோனுடன் V புரோட்டான் படிந்து VI உண்டாகிறது. இக்கார்போனியம் அயானுடன் HN_3 சேர்ந்து அசைடு VII ஐக் கொடுக்கின்றது. இதிலிருந்து நீர்மூலக் கூறு வெளியேறுவதால் VIII உண்டாகிறது. VIII இலிருந்து இரு நைட்டிரசன் அணுக்கள் வெளியேறும்பொழுது R தொகுதி கரியணுவிலிருந்து நைட்டிரசன் அணுவிற்கு இடம் பெயருகிறது. இதனுல் IX உண்டாகிறது. இதனுடன் H_2O சேர்வதால் X கிடைக்கிறது. இது புரோட்டானை இழந்து XI ஐத் தருகிறது. XI இயங்கு சமநிலை பெற்று அமைடு XII கிடைக்கப் பெறுகின்றது.

இயங்குமுறை (ஆல்டிகைடுகள்) :



ஆல்டிகைடு XIII உடன் H^{+}, HN_3 ஆகியன சேர்ந்து XV ஐக் கொடுக்கின்றது. இதிலிருந்து H_2O வெளியேறி XVI ஐ உண்டாக்குகிறது. இது நைட்டிரசனே இழப்பதால் XVI கிடைக்கின்றது இந்த இடைநிலைச் சேர்மம் XVI இல் R இடப்பெயர்ச்சி அடைந்தால் பார்மமைடு (Formamide) XX கிடைக்கும். H இடம் பெயர்ந்தால் நைட்டிரைல் (nitrile) XXI உண்டாகும்.

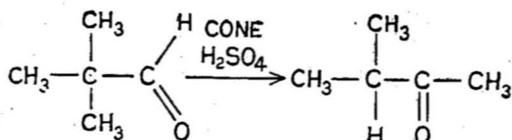
பென்சால்டிகைடு (Benzaldehyde) ஃகைடிரசாயிக் அமிலம், கந்தக அமிலம் ஆகியவற்றுடன் வினைபுரியச் செய்யும்போது பென்சோ நைட்டிரல் (Benzo nitrile) 70 விழுக்காடும் (70%) N-பினைல் பார்மமைடு (N-phenyl formamide) 13 விழுக்காடும் உண்டாகின்றது.

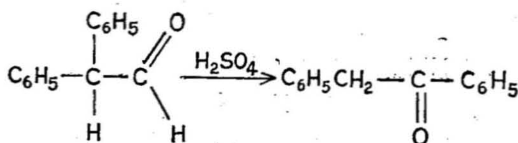


9. ஆல்டீகைடு—கீட்டோன் அமைப்பு மாற்றம் (Aldehyde-Ketone rearrangement)

அடர் கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் சில ஆல்டீகைடுகள் கீட்டோன்களாக மாற்றமடைகின்றன. இதற்கு ஆல்டீகைடு கீட்டோன் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

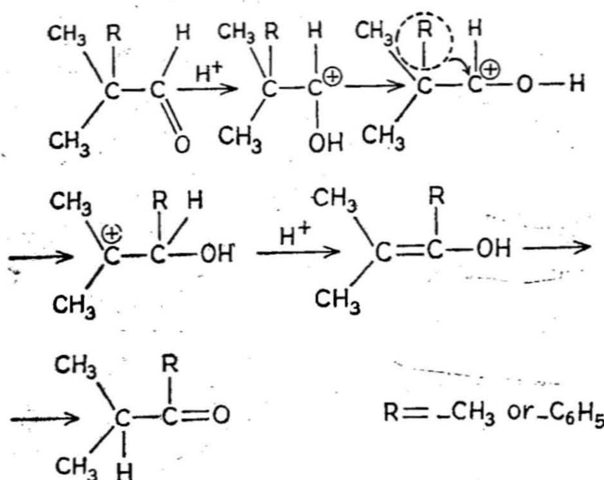
(உ-ம்)





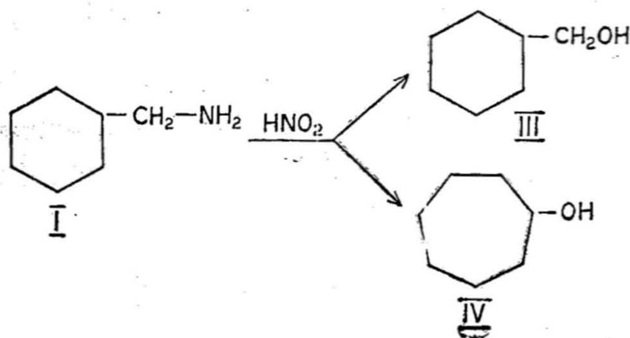
ஆல்டீகைடு கீட்டோனாக மாறுகின்ற அமைப்பு மாற்றத்தின் இயங்குமுறை ரிட்டிரோ பிணக்கோல் பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றத்தை ஒத்தது.

இயங்குமுறை :

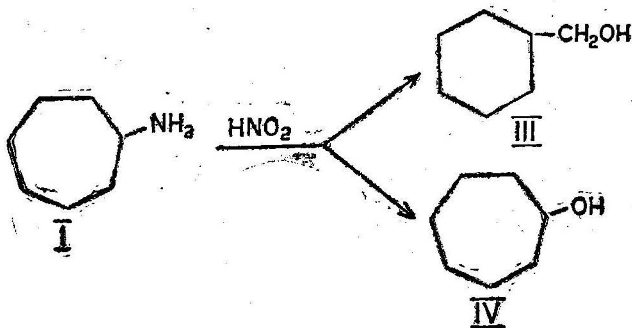


10. டெம்யானேவ் அமைப்பு மாற்றம் (Demyanov Rearrangement)

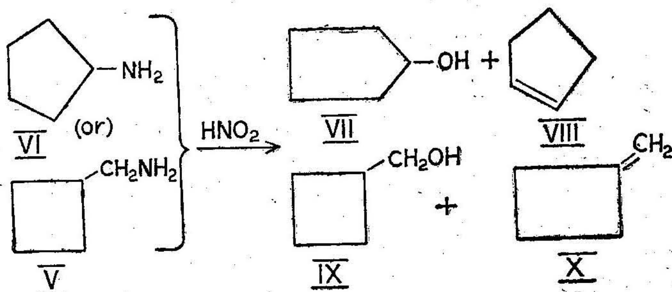
அலிவளைய அமீன்கள் (alsyclic amines) நைட்ரச அமிலத்துடன் வினை புரிந்து வளையப் பெருக்கத்தையும், வளையச் சுருக்கத்தையும் உண்டாக்குகின்றன. உதாரணமாக வளைய கெக்சைல் மீத்தைல் அமீன் (I) (cyclo hexyl methylamine) நைட்ரச அமிலத்துடன் சேர்ந்து வளைய கெக்சைல் கார்பினுல் III (cyclo hexyl carbinol) என்ற முதல் நிலை ஆல்ககாலையும், வளைய கெப்டனுல் (cyclo heptanol) என்ற ஈரிணை ஆல்ககாலையும் கொடுக்கின்றது.



இதே போன்று வளைய கெப்டைல் அமீனும் II, (cyclo) heptylamine) III ஐயும் IV ஐயும் கொடுக்கின்றது.



இம்மாதிரியே வளைய பியூட்டைல் மீத்தைல் அமீனும் (cyclo butyl methylamine) V, வளைய பென்டைல் அமீனும் VI (cyclo pentylamine) நைட்டிரச அமிலத்துடன் வினை புரிந்து VII, VIII, IX X ஆகிய சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

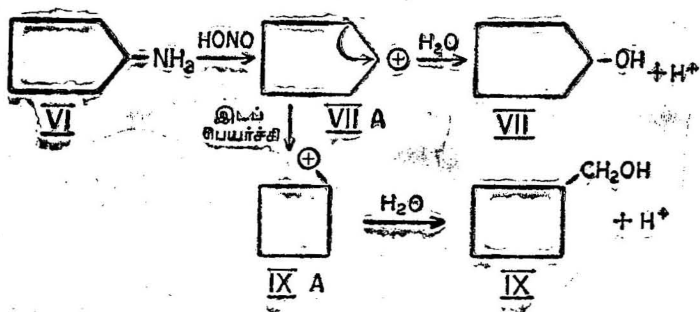


இவ்வினைக்கு டெம்யானேவ் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

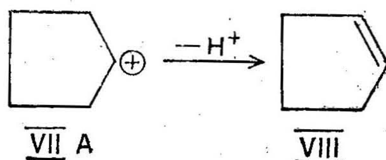
இயங்குமுறை :

இதன் இயங்குமுறை பிணக்கோல் பிணக்கோலோன் அமைப்பு மாற்றங்களின் இயங்குமுறையை ஒத்தது.

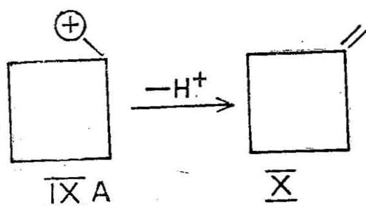
அலிவளையக் கண்ணியில் (alicyclic ring) ஒரு நேர்மின் சுமை (positive charge) உண்டாகும்பொழுது ஒரு அல்கைல் தொகுதி இடம் பெயர்கிறது. இதனால் வளையச் சுருக்கம் (ring contraction) உண்டாகிறது.



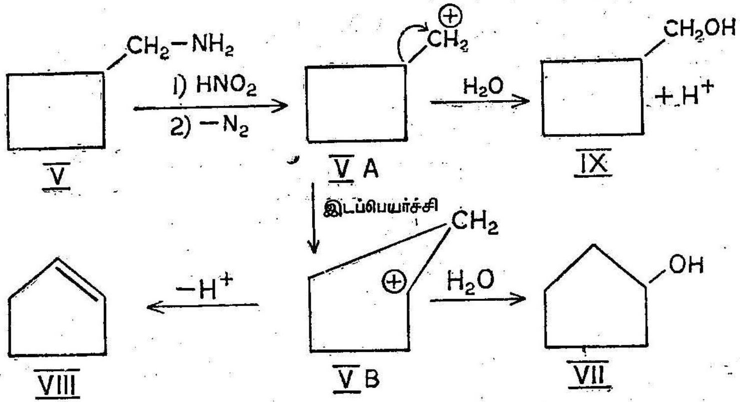
வளைய பென்டைல் அமீன் நைட்டிரச அமிலத்துடன் வினை புரிந்ததால் உண்டான கார்போனியம் அயன் VII A புரோட்டானை இழந்து வளைய பென்டீன் VIIIஐக் கொடுக்கிறது.



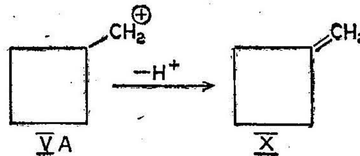
கார்போனியம் அயான் X A புரோட்டானை இழந்து Xஐக் கொடுக்கிறது.



இதைப் போலவே அலிவளைய கண்ணிக்கு (alicyclic ring) α-இடத்திலுள்ள கரி அணுவின்மீது நேர்மின் சுமை உண்டாக்கப் படும்பொழுது வளையப் பெருக்கம் நடைபெறுகிறது.



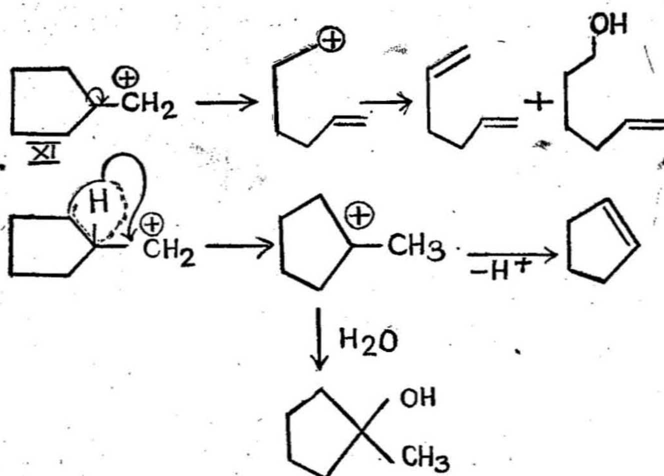
கார்போனியம் அயான் V A, H_2O உடன் சேர்ந்து IXஐக் கொடுக்கிறது. VII A இடப் பெயர்ச்சி அடைந்து ஈரிணைய கார்போனியம் அயான் V Bஐக் கொடுக்கிறது. இக்கார்போனியம் அயான் H_2O உடன் கூடி VII ஐக் கொடுக்கிறது. V B புரோட்டானை இழந்தால் வளைய பென்டீன் VIII ஐ உண்டாக்கும். கார்போனியம் அயான் V A, புரோட்டானை இழந்து Xஐக் கொடுக்கின்றது.



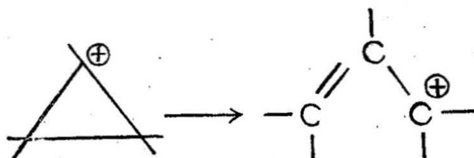
வளையப் பெருக்கத்தைத் தவிர கார்போனியம் அயான் XI மற்றும் இரண்டுவித அமைப்பு மாற்றங்களுக்கு உட்படும்.

அ. வளையத் திறப்பு

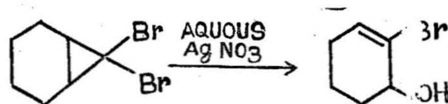
ஆ. ஃகைடிரைடு பெயர்ச்சி



மூன்று கரியணு வளையத்தின்மீது உண்டாக்கப்பட்ட நேர்மின் சுமை (Positive charge) வளையச் சுருக்கத்தைக் கொடுக்கும். இதனுல் அல்லிலிக் (allylic) எதிர் மின் அயனி (cation) உண்டாகிறது.

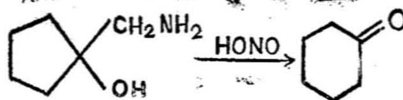


இதற்கு உதாரணம் வருமாறு :—



குறிப்பிட்ட சில ஃகைடிராக்சி அமீன்களின் வளையப் பெருக்கங்கள் செமி பிணக்கோல் (Semi pinacol rearrangement) அமைப்பு மாற்றத்தை ஒத்திருக்கும்.

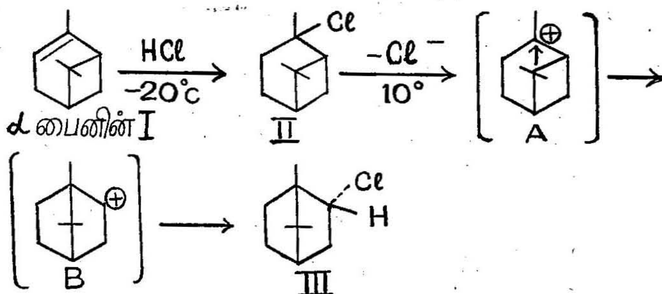
(உ—ம்)



இவ்வினைக்கு "டிப்பெனியூ-டெம்யானோவ் வளையப் பெருக்கம்" (Tiffeneu-Demyanov ring expansion) என்று பெயர்.

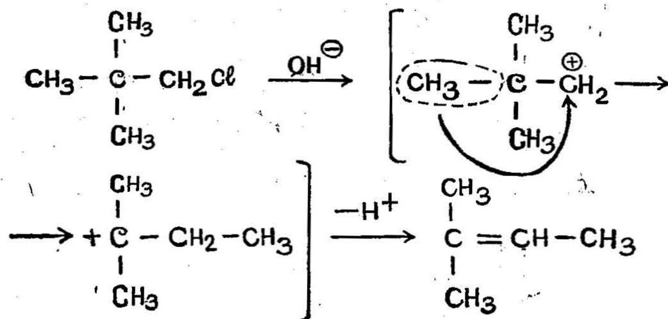
11. வேக்னர் மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றம் (Wagner Meerwein rearrangement)

ஈதர் கரைசலில் α-பைனின் (I) (α-pinene), கைடிரோக் குளோரைடுடன் -20°C இல் வினை புரிந்து பைனின் கைடிரோ குளோரைடு (II) (pinene hydrochloride) என்ற வினைப் பொருளைக் கொடுக்கிறது. வெப்ப நிலை 10°Cஆக வரும் போது இந்தப் பைனின் கைடிரோ குளோரைடு நிலையாக இருப்பதில்லை. இது ஓர் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்பட்டு போர்னைல் குளோரைடு (III) (Bornyl chloride) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது. இத் தகைய அமைப்பு மாற்றங்கள் பெரும்பாலும் டெர்பீன்களில் (terpenes) தான் நடைபெறுகின்றன. இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்கு வேக்னர் மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றம் (wagner-meerwein rearrangement) என்று பெயர்.

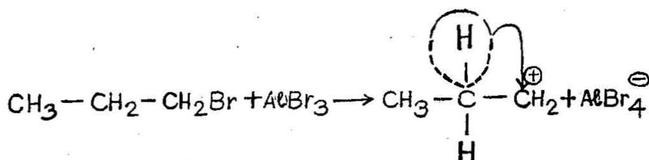


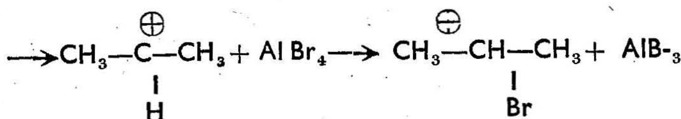
α பைனின் உடன் HCl சேர்ந்து (20°C) IIஐத் தருகின்றது. இது 10°Cல் குளோரினை இழந்து கார்போனியம் அயான் A-ஐக் கொடுக்கின்றது. இந்தக் கார்போனியம் அயான் மேலே காட்டப் பட்டது போல் அமைப்பு மாற்றம் அடைகிறது. இதனால் கார் போனியம் அயான் 'B' உண்டாகிறது. இதனுடன் குளோரைடு அயான் கூடி போர்னைல் குளோரைடு IIIஐத் தருகிறது.

இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்கு எளிதான எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்காணும் நியோ பென்டைல் குளோரைடைக் (neopentyl chloride) கூறலாம்.



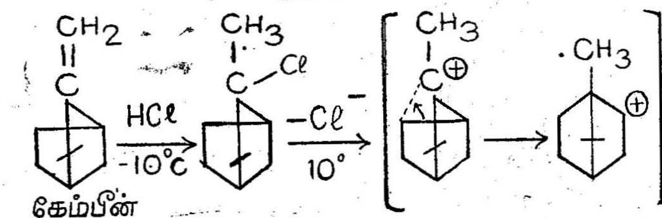
(n-propyl bromide) n-புரோப்பைல் புரோமைடு, அலுமினியம் புரோமைடுடன் கூடி ஐசோ புரோப்பைல் புரோமைடைக் கொடுக்கின்றது.

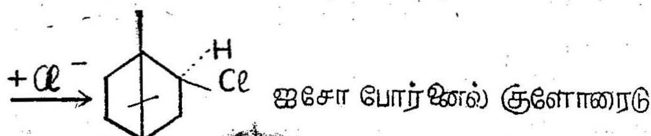




கீழ்க்கண்டவைகளை வேக்னர் மீர்வைன் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கூறலாம்.

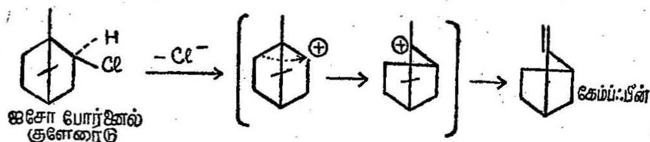
1) கேம்ப்பீனை (camphene) ஐசோ போர்னைல் குளோரைடாக மாற்றுதல்.



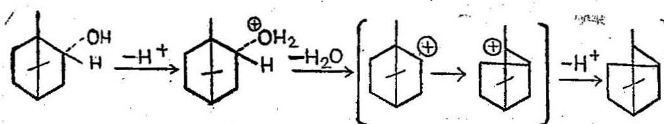


2) ஐசோ போர்னைல் குளோரைடில் இருந்து, ஹைடிரசன் உப்பீனி நீக்குவதால் கேம்பீன் உண்டாதல்.

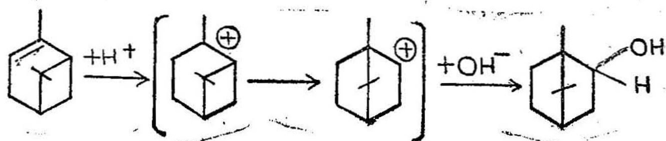
(Dehydrohalogenation of isobornyl chloride to camphene)



3) போர்னியாலிலிருந்து நீர் நீக்கப்படுவதால் (அமிலங்களின் முன்னிலையில்) கேம்ப்பீன் உண்டாதல்.



4) அமிலத்தின் முன்னிலையில் α-பைனினிலிருந்து போர்னியால் உண்டாதல்.

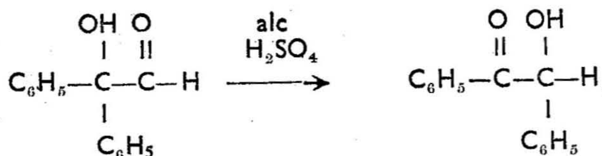


12. அசிலாயின் அமைப்பு மாற்றம் (Aceloin rearrangement)

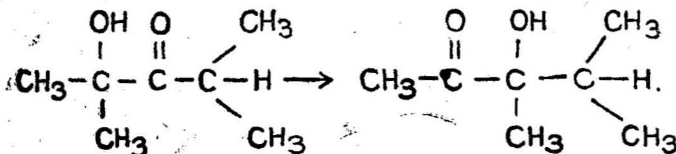
ஆல்ககால் கலந்த கந்தக அமிலக் கரைசலின் முன்னிலையில் α-கைடிராக்சி கீட்டோன்கள் (α-hydroxy ketones), α கைடிராக்சி ஆல்டிகைடுகள் (α-hydroxy aldehydes) அவைகளை ஒத்த (isomeric) α-கைடிராக்சி கீட்டோன்களாக மாற்றமடைகின்றன இதற்கு அசிலாயின் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

(உ—ம்)

(அ)

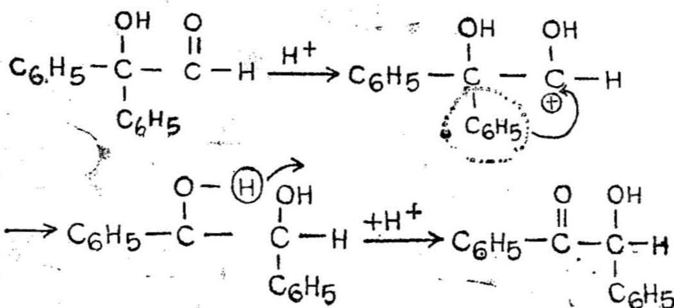


(ஆ)

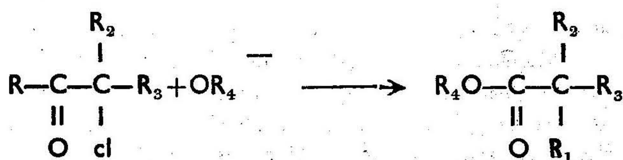


இதன் இயங்குமுறை "ரிட்டிரோ பிணக்கோல் பிணக்கோலோன்" அமைப்பு மாற்றத்தை ஒத்தது.

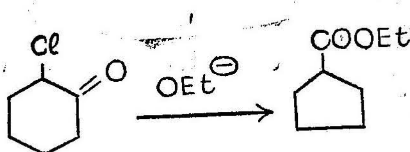
இயங்குமுறை :

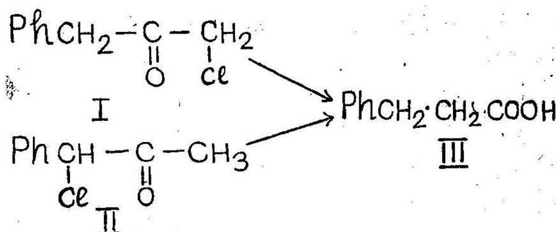


13. பெவர்சிகி அமைப்பு மாற்றம் (Favorskii rearrangement)



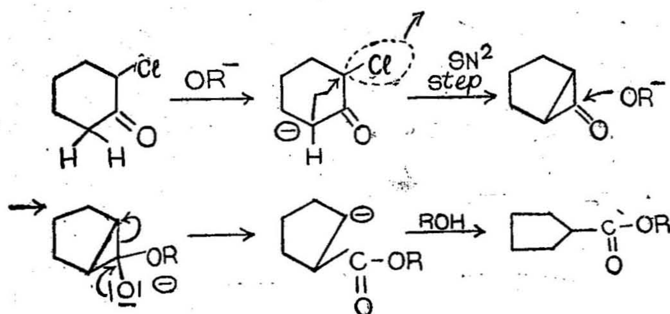
α- ஃகேலோ கீட்டோன்கள் (α-halo ketones) அல்காக்சைடு அயான்களுடன் கூடி, அமைப்பு மாற்றம் அடைந்து எசுடர்களைத் (Esters) தருகின்றன. உதாரணமாக, 2-குளோரோ வளைய ஃகெக்சனோன் (2-chloro cyclo hexanone) ஈதாக்சைடு (ethoxide) அயானுடன் கூடி வளைய பென்டேன் ஈத்தைல் கார்பாக்சிலேட்டைத் (cyclo pentane ethyl carboxylate) தருகின்றது.





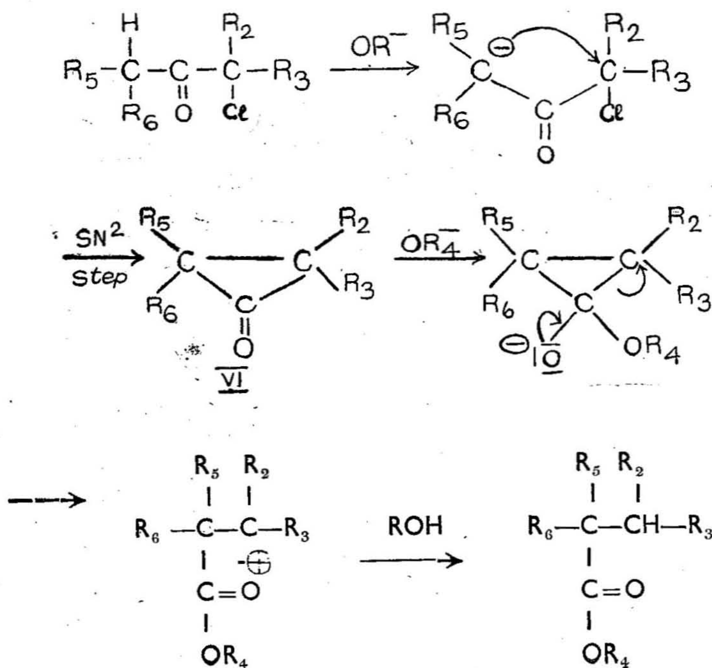
சேர்மம் I உம் II உம் இவ்வினைக்குட்பட்டு III ஐத் தருகின்றன

இயங்குமுறை

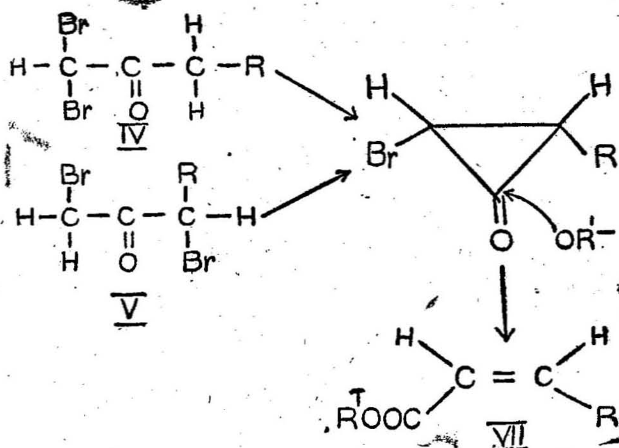


பொது இயங்குமுறை
(General mechanism)

இவ்வினை நடைபெற கார்பனைல் தொகுதிக்கு (குளோரின் இல்லாத பக்கத்தில்) a இடத்தில் ஒரு ஹைடிரசன் அணு இருக்க வேண்டும்.

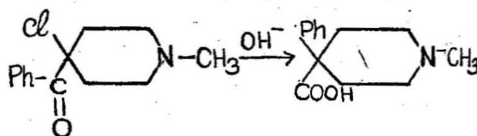


*α'*ஹைடிரசனைப் பெற்றுள்ள *α-α* இரு ஃகேலோ கீட்டோன்கள் (IV) (*α*:Q dihalo ketones) *α*-ஹைடிரசனைப் பெற்றுள்ள *α*:*α'* இரு ஃகேலோ கீட்டோன்கள் (V) ஆகியன *α*, B அடைபடாத எசுடர்களைக் (*α*, B unsaturatecd esters) (VII) கொடுக்கின்றன. இவ்வினையால் ஒரு பக்க (cis) ஆலிப்ஃபீன் (olifin) மட்டும்தான் உண்டாகிறது.

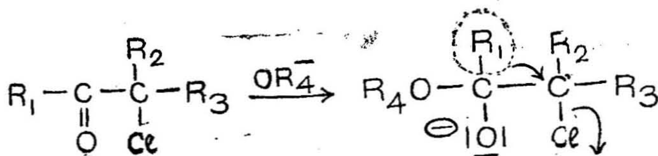


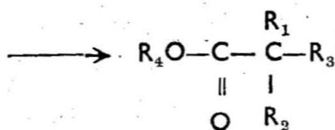
α-ஹைடிரசனைக் கொண்டிராத ஃகேலோ கீட்டோன்களும் இவ்வினை புரிகின்றன. இதற்குக் குவாசி-பேவார்சுகி அமைப்பு மாற்றம் (Quasi-Favorskii rearrangement) என்று பெயர்.

(உ-ம்)



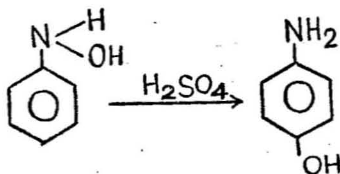
இயங்குமுறை :





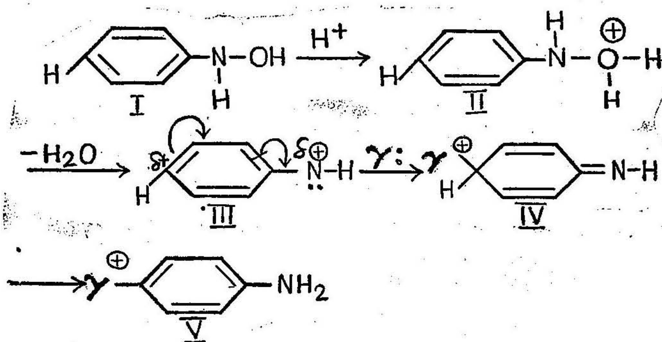
14. கைடிராக்சில் அமீன் அமைப்பு மாற்றம் (Hydroxylamine rearrangement)

பீனைல் கைடிராக்சில் அமீனுடன் (Phenyl hydroxyl amine நீர்த்த கந்தக அமிலத்தைச் சேர்த்தால் பேரா அமினோ பீனல் (para amino phenol) உண்டாகிறது.

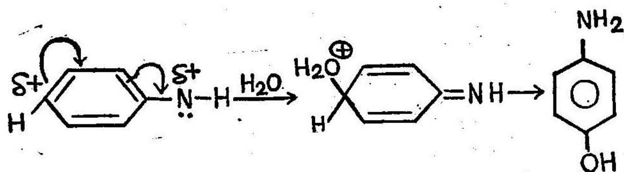


இயங்குமுறை :

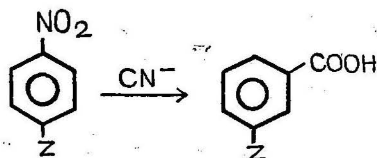
இது ஒரு கருக்கவர் மூலக்கூற்றிடை வினையாகும் (Nucleophilic intermolecular reaction). முதலில் கைடிராக்கில் அமீனுடன் ஒரு புரோட்டான் சேர்ந்து ஆக்சோனியம் அயானை II (oxonium ion) உண்டாக்குகிறது. இந்த ஆக்சோனியம் அயான் நீர் மூலக்கூற்றை இழந்து எதிர் அயனி (cation) III ஐ உண்டாக்குகிறது. இதில் பேரா இடத்திலுள்ள கரியணுவின்மீது பகுதி நேர்மின் சுமை (partial positive charge) உள்ளது. எதிர்அயனி III கருக்கவர்வினைபடுபொருள் (Nucleophilic reagent) γ உடன் வினை புரிந்து நிலையற்ற சேர்மம் IVஐ உண்டாக்குகிறது. பேரா கரியணுவிலுள்ள ஒரு புரோட்டான் நைட்டிரன் அணுவிற்கு இடம் மாறுகிறது. இதனால் வினைபொருள் V உண்டாகிறது.



γ-H_2O மூலக்கூருக இருந்தால் *p*-அமினே பீனுல் (*p*-amino phenol) உண்டாகும்.



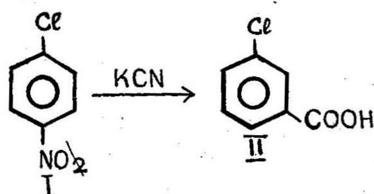
15. வான்ரிச்சர் அமைப்பு மாற்றம் (Vonrichter rearrangement)



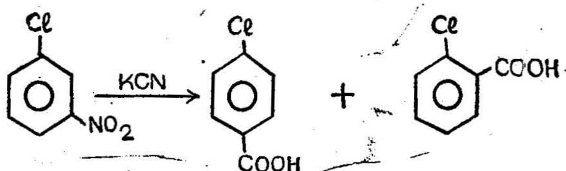
அரோமேட்டிக் நைட்டிரோ சேர்மங்களைச் சயனைடு அயான்களுடன் (cyanide ions) சேர்க்கும்பொழுது நைட்டிரோ தொகுதி வெளியேற்றப்பட்டு ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதி நுழைகிறது. நுழைந்த கார்பாக்சில் தொகுதி, நைட்டிரோ தொகுதி விட்டுச் சென்ற இடத்தை அடைவதில்லை. அது வெளியேற்றப்பட்ட நைட்டிரோ தொகுதி இருந்த இடத்திற்கு ஆர்த்தோ இடத்தை அடைகிறது. மெட்டா அல்லது பேரா இடத்திற்குச் செல்வதில்லை. இதற்கு வான் ரிச்சர் அமைப்பு மாற்றமென்று பெயர்.

(உ-ம்)

பேரா குளோரோ நைட்ரோ பென்சீன் I இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்குட்பட்டு மெட்டா குளோரோ பென்சாயிக் அமிலத்தைத் (II) தருகின்றது.

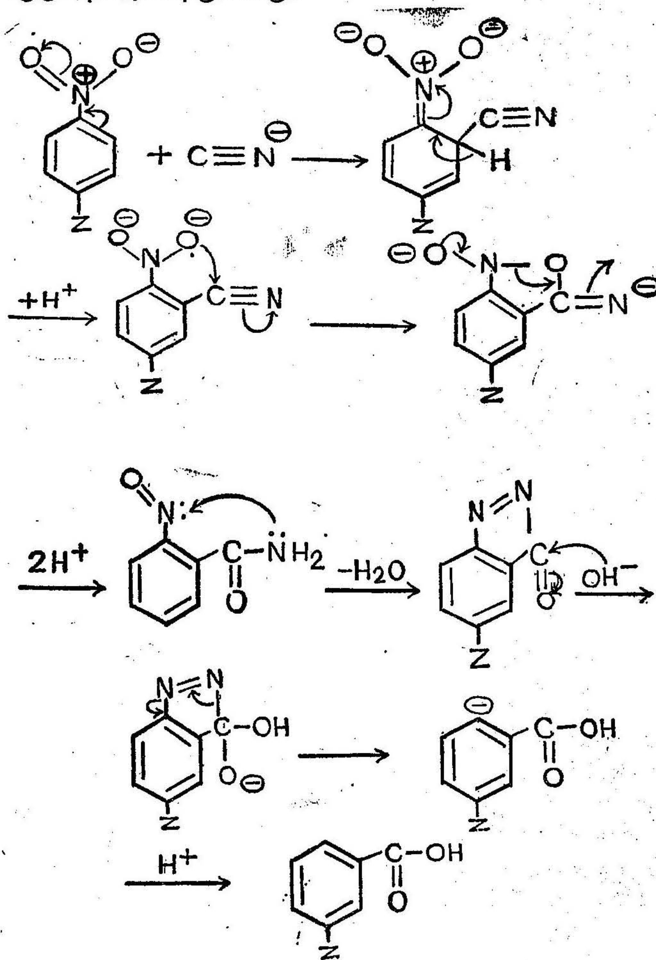


மெட்டா குளோரோ நைட்ரோ பென்சீன், பேரா குளோரோ பென்சாயிக் அமிலத்தையும் ஆர்த்தோ குளோரோ பென்சாயிக் அமிலத்தையும் தருகின்றது.



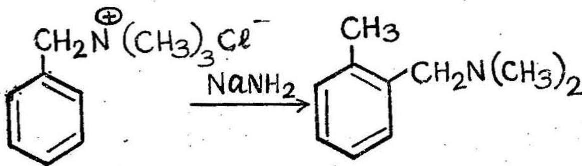
பல ஆண்டுகளாக, நைட்ரல், ArCN தான் இடைநிலைச் சேர்மம் என்று நம்பப்பட்டது. ஏனெனில் சயனேடு அயான்தான் வினைப் பொருள்; நைட்ரல்தான் நீராற்சிதைவுக்கு உட்பட்டு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் தருகின்றன. ஆனால் தற்பொழுது இக்கருது கோள் தவறென நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. பன்னட், இராகுட் (Bunnet and Rauhut) என்பவர்கள் இவ்வினைச் சூழ்நிலையில் α நேப்தைல் சயனேடு நீராற் சிதைவுக்குட்பட்டு, α நேப்தாயிக் அமிலத்தைக் கொடுப்பதில்லை என்றும், ஆனால் β நைட்ரோ நேப்தலீன் இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்குட்பட்டு α நேப்தாயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது என்றும் காட்டினர். இவ்வினையால் முக்கியமான வினைபொருள் (major product of the reaction) என்றும் காட்டப்பட்டது. இதனால் வினையின்

போது நைட்ரசன்-நைட்ரசன் இணைப்பு உண்டாகியிருக்க வேண்டும் என்று தெரிய வருகிறது. இவ்வுண்மைகளை எல்லாம் விளக்கும் வண்ணம் ரோசன்பிலம் (Rosenblum) என்பவரின் இயங்குமுறை அமைந்துள்ளது.

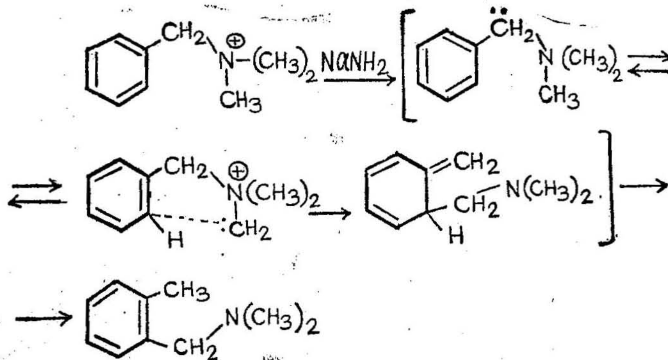


16. சோமலெட்—ஃகாசர் அமைப்பு மாற்றம் (Sommelet Hauser rearrangement)

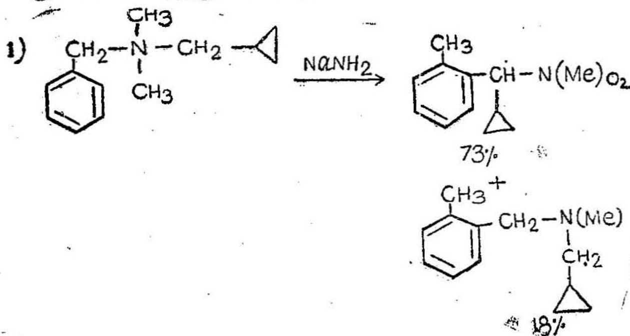
பென்சைல் மூவ்வால்கில் அம்மோனியம் குளோரைடு (Benzyl trialkyl ammonium chloride) சோடமைடுடன் ($NaNH_2$)வினைபுரிந்து ஆர்த்தோ மீத்தைல் N-N இருமீத்தைல் பென்சைலமீனைக் (O-methyl N-N dimethyl benzylamine) கொடுக்கிறது.

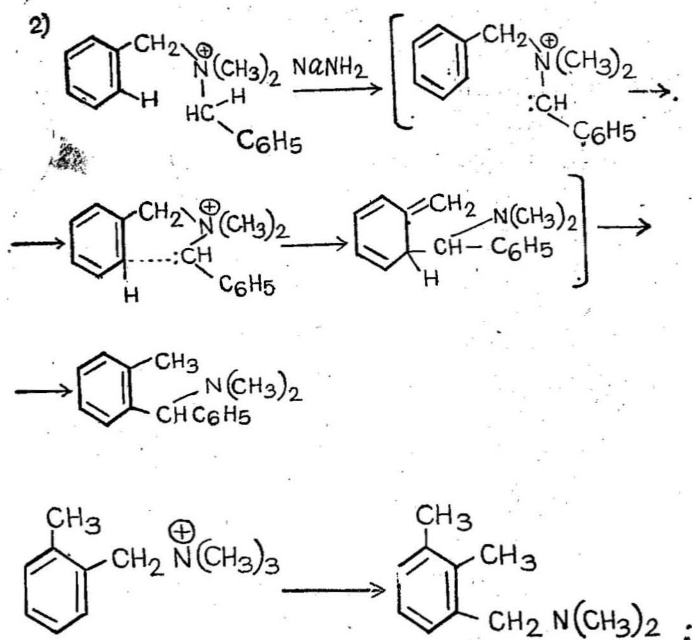


இயங்குமுறை :

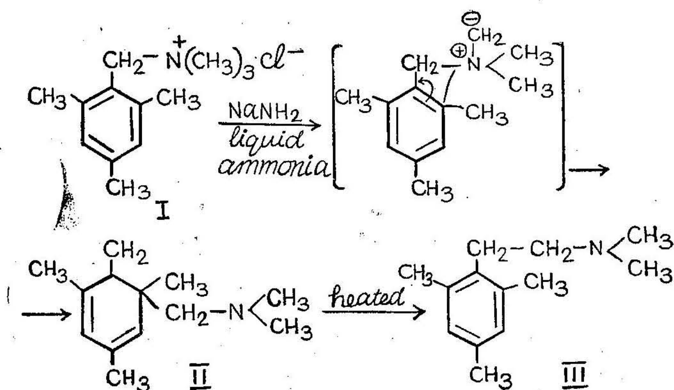


மேலும் சில எடுத்துக்காட்டுகள் :



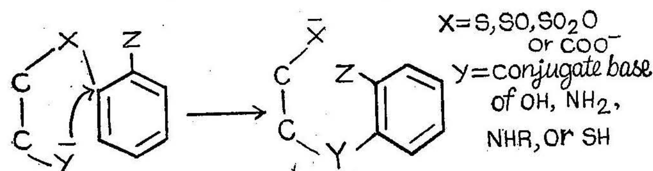


4) 2:4:6: மும்மீத்தைல் பென்சைல் மும்மீத்தைல் அம்மோனியம் குளோரைடை (I) சோடாமைடுடன் அம்மோனியா திரவத்தில் வெப்பப்படுத்தினால் எக்சோ மெத்திலீன் அமீன் (exo methylene amine (II) கிடைக்கிறது. இச்சேர்மத்தில் இயங்கு சமநிலையாக்கம் நடைபெற வழியில்லை. ஆனால் இச்சேர்மத்தை வெப்பப்படுத்தினால் N.N இருமீத்தைல் -2-[2':4':6' மும்மீத்தைல் பினைல்] எத்தைலமீனைக் (III) கொடுக்கின்றது.



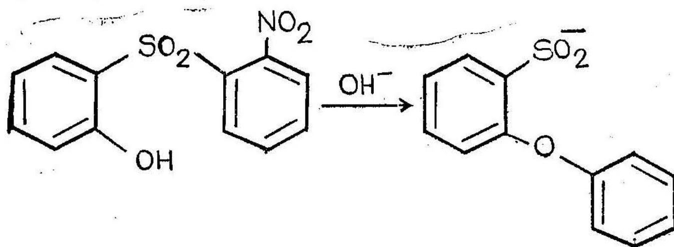
17. சுமைல்சு அமைப்பு மாற்றம்

(Smiles rearrangement)

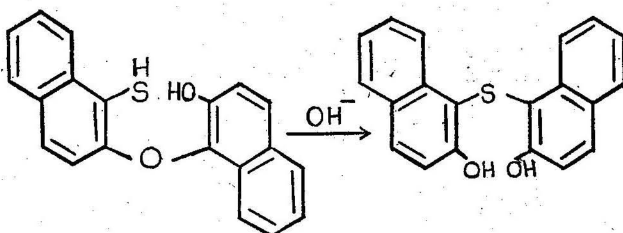


இந்த அமைப்பு மாற்றம் சுமைல்சு அமைப்பு மாற்றமென்பர்.

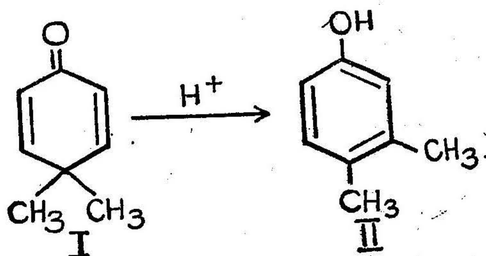
(உ-ம்)



2) 2-ஹைடிராக்சி 1′-மெர்காப்டோ 1′2′ நேப்தைல் ஈதர் I இவ்விடமாற்றமடைந்து II ஆக மாறுகிறது.

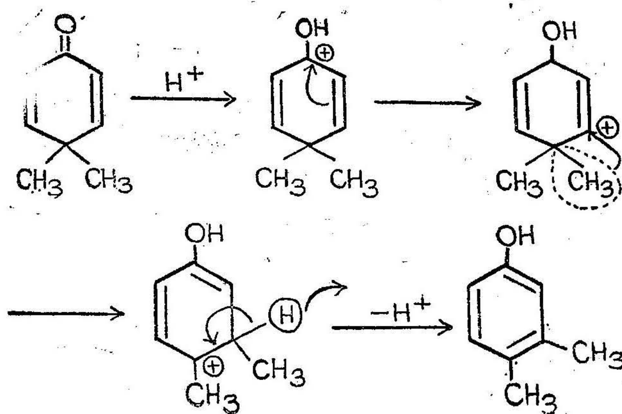


18. டையீனோன்—பீனல் அமைப்பு மாற்றம்
(Dienone—Phenol rearrangement)

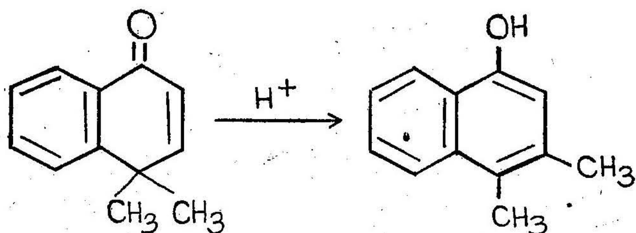


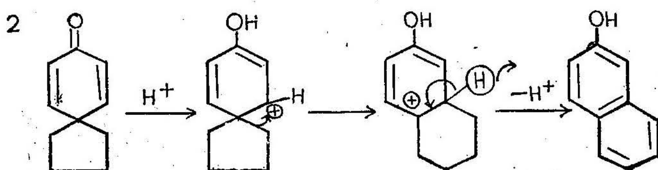
4,4 இரு மீத்தைல் வளைய கெக்சா டையீனோன் I (*4,4* dimethyl cyclo hexa Dienone) *அமிலத்துடன்* சேர்ந்து 3,4 இரு *மீத்தைல் பீனலைக்* (II) (*3,4* dimethyl Phenol) கொடுக்கிறது.

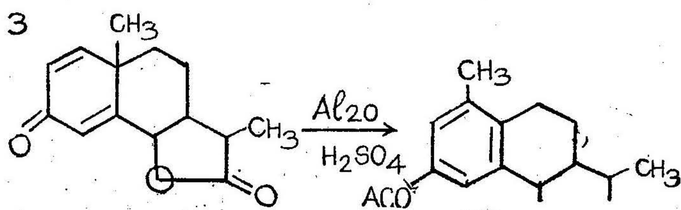
இயங்குமுறை:

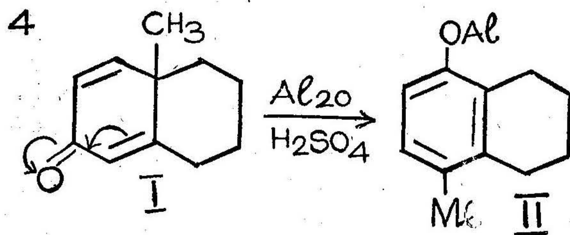


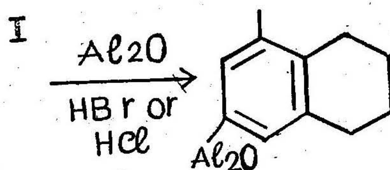
உதாரணங்கள்:


O
H+
OH
CH3
CH3 CH3
CH3


2
O
H+
OH
H
OH
H
−H+
OH

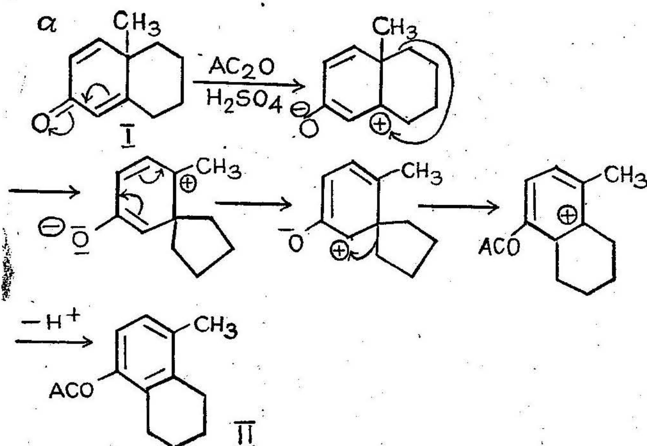

3
CH3
CH3
Al2O
H2SO4
CH3
CH3
ACO

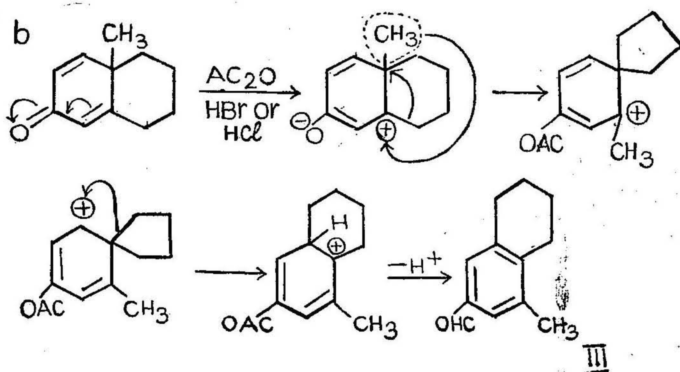

4
CH3
I
Al2O
H2SO4
OAl
II



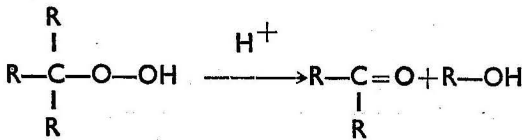
சேர்மம் I அசிட்டிக் அன்கைடிரைடு, கந்தக அமிலம் ஆகிய வற்றுடன் சேர்ந்து II ஐயும் அசிட்டிக் அன்கைடிரைடு, HBr அல்லது HCl ஆகியவற்றுடன் சேர்ந்து III ஐயும் கொடுக்கிறது.

இயங்குமுறை :



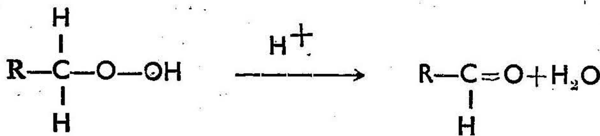


19. ஃகைடிரோ பெராக்சைடுகளின் அமைப்பு மாற்றம் (Rearrangement of Hydroperoxides)

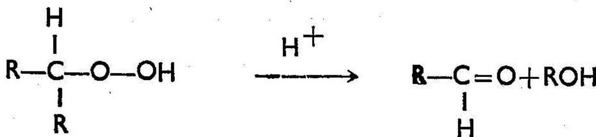


R= ஆல்கில் அல்லது அரைல்.

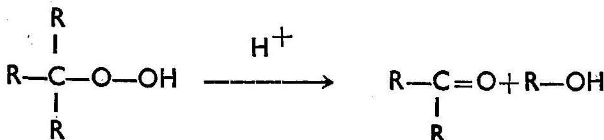
முதல் நிலை கைடிரோ பெராக்சைடுகள் இவ்வினை புரிந்து ஆல்டீகைடைக் கொடுக்கும்.



ஈரிணைய பெராக்சைடுகள் ஆல்டீகைடையும் ஆல்ககாலையும் தரும்.



மூவிணைய கைடிரோ பெராக்சைடுகள் கீட்டோனையும் ஆல்ககாலையும் தரும்.

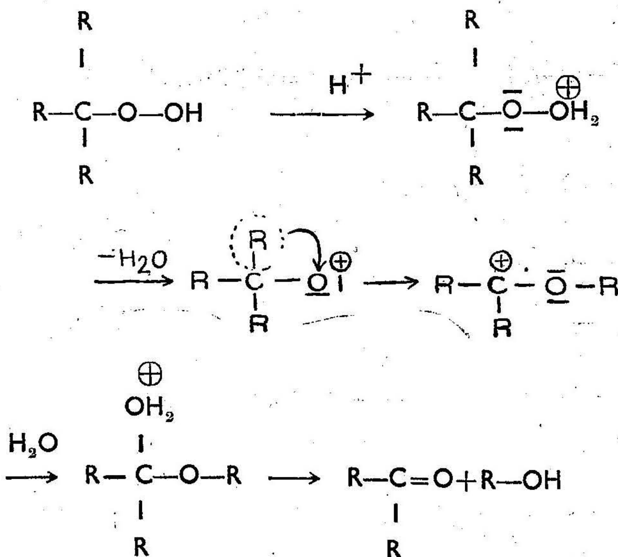


ஃகைடிரோ பெராக்சைடுகளைத் தயாரித்து அவைகள்மீது வினை நடத்த வேண்டுமென்ற அவசியமில்லை. ஆல்ககாலுடன்

20 2707

ஹைடிரசன் பெராக்சைடு (H_2O_2), அமிலம் ஆகியவற்றைச் சேர்த்தாலே போதுமானது.

இயங்குமுறை:



நிலையற்ற ஹெமி அசிட்டால் (Hemi acetal) நீராற் சிதைக்கப்படலே இறுதிப்படியாகும்.

எதிர் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் (Cationotropic rearrangements)

கீழ்க்காணும் அமைப்பு மாற்றங்களை எதிர் அயனி அமைப்பு மாற்றங்கள் என்ற தலைப்பின்கீழ் விவரிக்கலாம்.

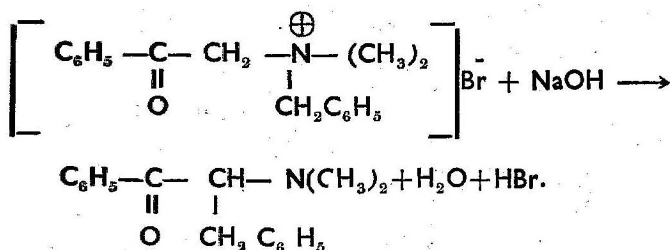
1. சிடீவன்சு அமைப்பு மாற்றம்.
   (Stevens Rearrangement)
2. விட்டிக் அமைப்பு மாற்றம்.
   (Wittig Rearrangement)
3. இமிடோ-எசுடர்கள், அமிடீன்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்பு மாற்றம்.
   (Rearrangements of imido esters and amidines)

4. குளோர் அமீன் அல்லது ஆர்டான் அமைப்பு மாற்றம்.
(Chloramine or Ortan rearrangement)
5. நைட்டிரசோ அமீன்களின் அமைப்பு மாற்றம்.
அல்லது ஃபிசர் ஃகெப் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of Nitroso amines or Fischer—Hepp rearrangement)
6. அல்கைல் அரைல் ஈதர்களின் அமைப்பு மாற்றம் அல்லது கிளைசன் அமைப்பு மாற்றம். (Rearrangement of alkyl aryl ethers or claisen rearrangement)
7. பீனாலிக் ஈதர்களின் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of Phenolic ethers)
8. பிரைசு அமைப்பு மாற்றம்.
(Fries rearrangement)
9. டையசோ அமினோ — அமினசோ அமைப்பு மாற்றம்.
(Diazo amino—Aminoazo rearrangement)
10. அல்கைல் அனிலீன் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of alkyl anilines)
11. நைட்டிரோ அமீன்களின் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of Nitro amines)
12. N—சல்பமிக் அமிலங்களின் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of N—Sulphamic acids)

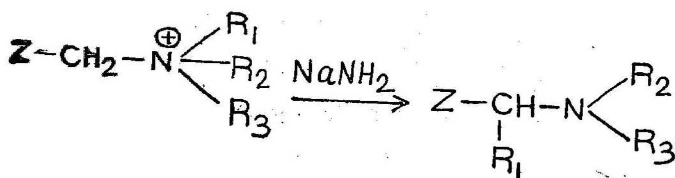
சிடீவன்சு அமைப்பு மாற்றம்

(Stevens rearrangement)

குவார்ட்டர்னரி அம்மோனியம் உப்புக்களை (Quarternar Ammonium Salts) காரக்கரைசலுடன் சேர்க்கும்போது, நைட்டிரசன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள சில குறிப்பிட்ட தொகுதிகள் அடுத்துள்ள கரியணுவிற்கு இடம் பெயரும் தன்மையைப் பெறுகின்றன. இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்கு சிடீவன்சு அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

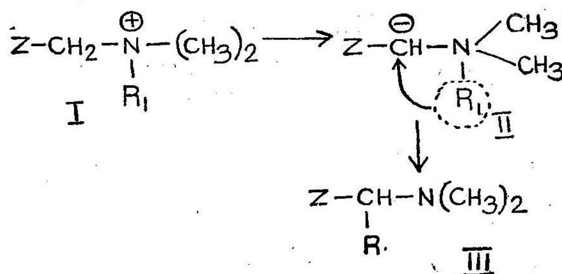


பொதுவாக இம்முறையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

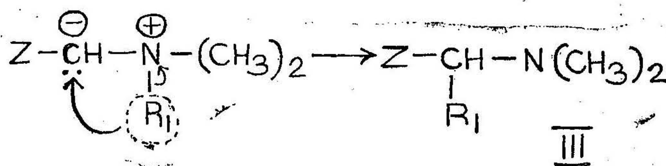


இயங்குமுறை:

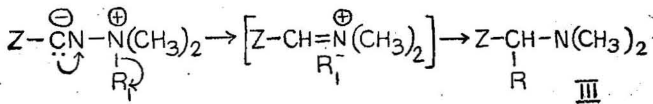
இதன் இயங்குமுறை "மூலக்கூற்று உள்ளிடை" அமைப்பு மாற்றமாகும் (Intramolecular). முதற்படியில், அமிலத்தன்மையுடைய புரோட்டான் நீக்கப்படுகிறது. இதனுல் எதிர் அயனி II உண்டாகிறது.



II இரு வழிகளில் தன் அமைப்பை மாற்றிக் கொள்ளலாம்.
வழிமுறை : (அ).



வழிமுறை: (ஆ)

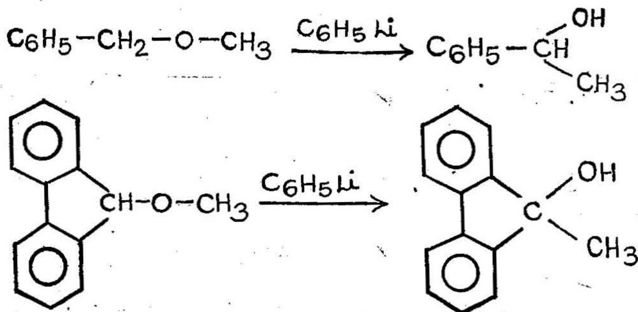


விட்டிக் அமைப்பு மாற்றம்
(Wittig rearrangement)

ஈதர்களை பினைல் லித்தியம் (pheny lithium) அல்லது சோடமைடுகளுடன் (Sodamides) சேர்க்கும்பொழுது ஆல்ககால்களாக மாற்றமடைகின்றன. இம்மாற்றத்திற்கு விட்டிக் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

(உ-ம்)

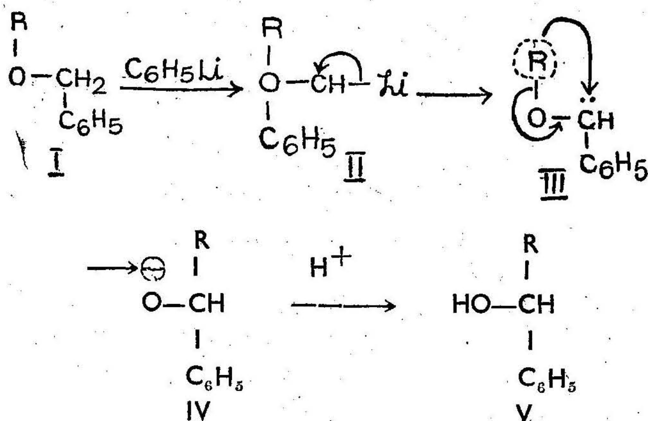
$$C_6H_5-CH_2-O-CH_3 \xrightarrow{C_6H_5Li} C_6H_5-CH(OH)CH_3$$



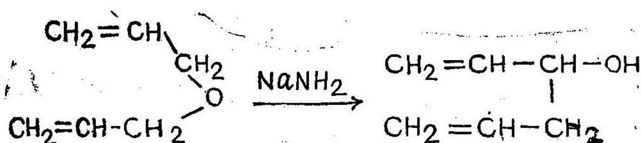
இயங்குமுறை:

முதலில் லித்தியம் (Lithium) பென்சைல் அல்லது வீரியமுள்ள தொகுதியிலிருந்து α-ஹைடிரசனை வெளியேற்றுகிறது. இதனால் ஆர்கனோ லித்தியச் சேர்மம் II உண்டாகிறது. இது லித்தியத்தை இழந்து கார்பேனயான் (Carbanion) III ஆக மாறுகிறது. இந்தக் கார்பேனயான் எளிதில் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படுகிறது.

ஆக்சிசனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதி அறெண் எலக்ட்ரான் கூட்டத்துடன் (Sextet of electrons) தட்டில்லாத எலக்ட்ரான் சதையை (Free electronpair) உடைய கரியணுவிற்கு இடம் பெயர்கின்றது. இதனால் நேர்அயனி IV உண்டாகிறது. இது புரோட்டானுடன் பட்டு ஆல்ககால் V ஐக் கொடுக்கின்றது.



விட்டிக் அமைப்பு மாற்றத்தை சோடமைடு கலந்த அம் மோனிய நீர்மத்தின் உதவியாலும் நடத்தலாம்.

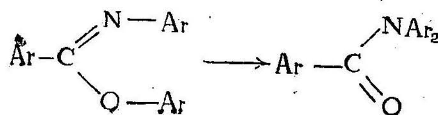


இதற்கும் மேலே குறிப்பிட்ட இயங்குமுறையே ஒவ்வும்.

இமிடோ எசுடர்கள், அமிடீன்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்பு மாற்றம்

(Rearrangements of imido esters and Amidines)

அரோமேட்டிக் தொடர்களில் (Aromatic series) இமிடோ எசுடர்களை (imido esters) 220°C க்குமேல் வெப்பப்படுத்தினுல் அவைகள் இரு அரைல் அமில அமைடுகளாக (Diaryl acid amides மாற்றமடைகின்றன.



அதாவது ஆக்சிசனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள அரைல் தொகுதி நைட்டிரசனுக்கு இடம் பெயருகிறது.

$$\mathrm{Ar{-}O{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{N}} \longrightarrow \mathrm{O{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{N}{-}Ar}$$

இது அமைடு-இமைடு இயங்கு சமநிலை அமைப்பில் (Amido-Imido tautomerism) புரோட்டான் இடம் பெயர்தலை ஒத்திருக்கிறது.

$$\mathrm{H{-}O{-}C{=}N} \rightleftharpoons \mathrm{O{=}C{-}N{-}H}$$

அமிடீன் தொடரைச் சேர்ந்த சேர்மங்களும் இம்மாதிரியே வினைபுரிகின்றன.

$$\mathrm{Ar{-}C}\begin{matrix}\mathrm{{=}N{-}Ar}\\ \mathrm{{-}N(Ar'){-}Ar}\end{matrix} \rightleftharpoons \mathrm{Ar{-}C}\begin{matrix}\mathrm{{-}NAr_2}\\ \mathrm{{=}N{-}Ar'}\end{matrix}$$

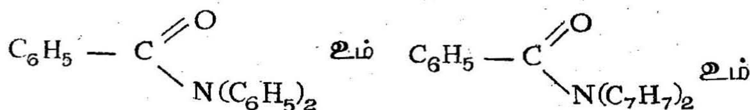
இங்கு அரைல் தொகுதி ஒரு நைட்டிரசன் அணுவிலிருந்து மற்றொரு நைட்டிரன் அணுவிற்கு இடம் பெயருகிறது.

$$\mathrm{Ar{-}N{-}C{=}N} \rightleftharpoons \mathrm{N{=}C{-}N{-}Ar}$$

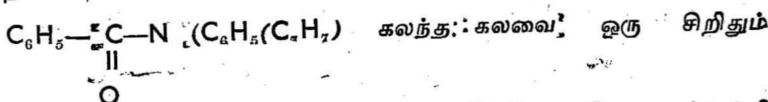
இவ்வமைப்பு மாற்றம் மூலக்கூற்றின் உள் நடக்கிறது (intra molecular). இதற்கு நிரூபணமாக இருவேறு விதமான இமிடோ எசுடர்களின் அல்லது அமிடீன்களின் கலவையை இட மாற்றம் அடைவதற்கேற்ற வெப்ப நிலைக்கு வெப்பப்படுத்திப் பார்க்கப்பட்டது. எடுத்துக்காட்டாக,

$$\mathrm{C_6H_5{-}C}\begin{matrix}\mathrm{{=}N{-}C_6H_5}\\ \mathrm{{-}OC_6H_5}\end{matrix} \text{ உம் } \mathrm{C_6H_5{-}C}\begin{matrix}\mathrm{{=}N{-}C_7H_7}\\ \mathrm{{-}OC_7H_7}\end{matrix} \text{ உம்}$$

வெப்பப்படுத்தி கிடைக்கப்பெற்ற பொருள்களை ஆராய்ந்ததில்

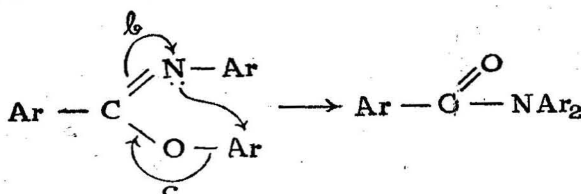


தான் எனக் காணப்பட்டது. ஆனால்,



கலந்த கலவை ஒரு சிறிதும் இல்லை. இதிலிருந்து இடம் பெயரும் தொகுதி மூலக்கூற்றினுள்ளேயே இடம் பெயருகிறது என்பது தெரியவருகிறது.

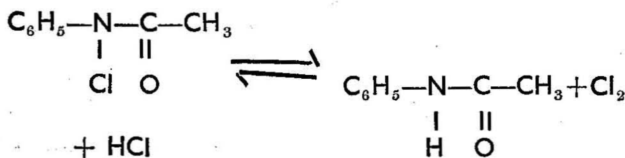
இயங்குமுறை



குளோர் அமீன் அல்லது ஆர்டான் அமைப்பு மாற்றம் (Chloramine or Ortan rearrangement)

N-குளோரோ அசிடனிலைடுகளை (N-chloro acetanilides) ஹைடிரோ குளோரிக அமிலத்துடன் சேர்க்கும்பொழுது இவைகள் ஆர்த்தோ, பேரா (ortho and para) குளோரோ அசிடனிலைடுகளின் கலவையைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வமைப்பு மாற்றத்திற்கு ஆர்டான் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

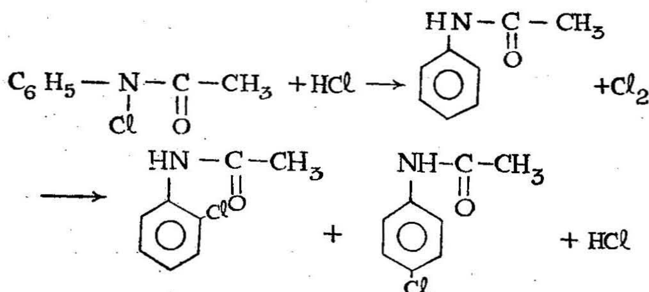
ஆர்த்தோ, பேரா சேர்மங்களின் விகிதம் அசிடனிலைடை குளோரினேற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால் கிடைக்கும் ஆர்த்தோ பேரா சேர்மங்களின் விகிதத்திற்குச் சமமாக இருக்கிறது. அமில நீரியக்கரைசலில் (Acid aquous solution) கீழ்க்கண்ட சமநிலை உள்ளதெனவும் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.



இதிலிருந்து குளோரமீன் அமைப்பு மாற்றம் இருபடிகளைக் கொண்டு நடைபெறுகிறது என்பது விளங்குகிறது.

இயங்குமுறை:

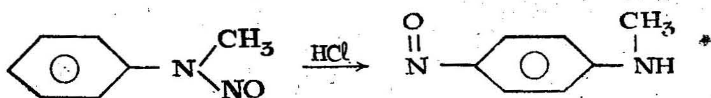
N-குளோரோ அசிடனிலைடுக்கும் கைடிரோ குளோரிக அமிலத்திற்கும் இடையே நடக்கும் மீள்வினையின் காரணமாக (reversible reaction) முதலில் குளோரின் மூலக்கூறு உண்டாகிறது. பிறகு அந்தக்குளோரின் அணு அரோமேட்டிக் கண்ணியில் படுகிறது.



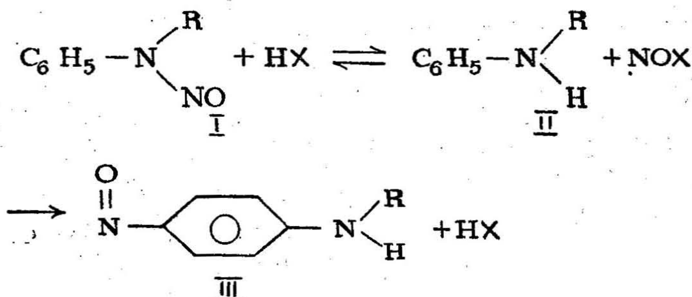
இவ்வமைப்பு மாற்றம் மூலக்கூற்றினிடையே (Intermolecular) நடைபெறுகிறது.

நைட்டிரசோ அமிலங்களின் அமைப்பு மாற்றம் அல்லது ஃபிசர் ஃகெப் அமைப்பு மாற்றம் (Rearrangement of Nitrosoamines or Fisher-Hepp rearrangement)

அரோமேட்டிக் நைட்டிரசோ அமீன்கள் ஃகைடிரோ குளோரிக் அல்லது ஃகைடிரோ புரோமிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நைட்டிரசோ தொகுதி நேரடியாக அரோமேட்டிக் கருவில் இணைக்கப்பட்ட விளைபொருள்களைத் தருகின்றன,



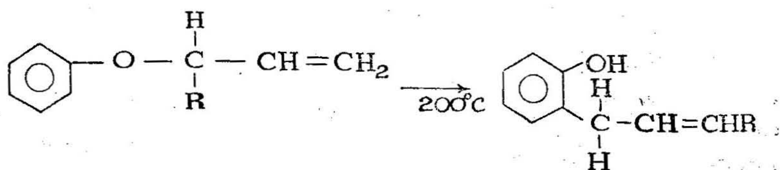
இவ்வமைப்பு மாற்றம் மூலக்கூற்றிடை (Intermolecular) நடைபெறுகிறது.



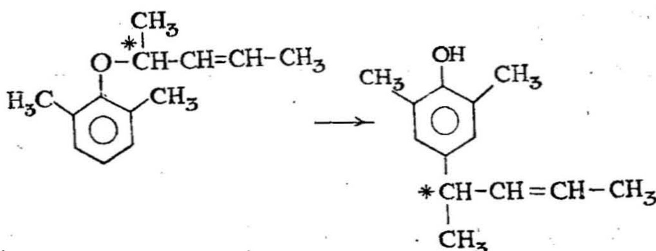
முதலில் நைட்டிரசோ அமீன் I, அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஈரிணைய அமீனாகவும் (II), நைட்ரோசைல் க்கேலைடு (Nitrosyl halide) ஆகவும் பிளவுபடுகிறது. பிறகு நைட்ரோசைல் ஃகேலைடு NO, தொகுதியை அரோமேட்டிக் வளையத்தில் ஏற்றுகிறது.

அல்கைல் அரைல் ஈதர்களின் அமைப்பு மாற்றம்
அல்லது
கிளைசன் அமைப்பு மாற்றம்
(Rearrangement of alkyl aryl ethers
or
Claisen rearrangement

அல்லைல் அரைல்ஈதர்களை (allylaryl ethers) வெப்பப்படுத்தினால் ஆர்த்தோ அல்லைல் பீனால்சள் (ortho allyl phenols) கிடைக்கின்றன. இதற்குக் கிளைசன் அமைப்பு மாற்றம் என்று பெயர்.

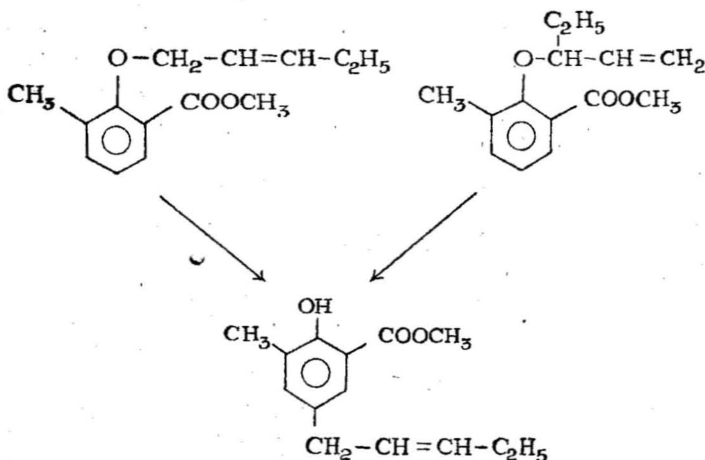


இரண்டு ஆர்த்தோ இடங்களும் அடைக்கப்பட்டிருந்தால் அல்லைல் தொகுதி பேரா இடத்திற்கு இடம் பெயரும்.



ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது

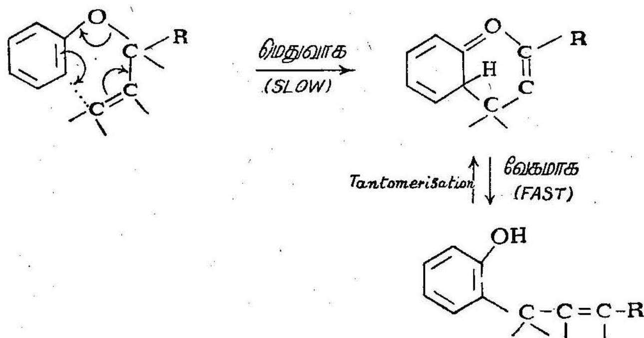


இவைகளைப் பேரா கிளைசன் அமைப்பு மாற்றம் என்று அழைப்பர். ஆர்த்தோ, பேரா ஆகிய இரண்டு வித இடங்களும் அடைக்கப்பட்டிருந்தால் யாதொரு வினையும் நடைபெறுவதில்லை. மெட்டா இடத்திற்கு எக்காரணத்தைக் கொண்டும் இடம் பெயருவதில்லை.

ஆர்த்தோ இடம் பெயர்ச்சியில் அல்லைல் தொகுதி ஓர் அல்லைலிக் (allylic shift) மாற்றத்திற்கு உட்படுகிறது. அதாவது மேலே கூறப்பட்டுள்ளது போல் ஆக்சிஜன் அணுவிற்கு α-இடத்திலுள்ள தொகுதி அமைப்பு மாற்றத்தின் பின் γ-இடத்தில் சாணப்

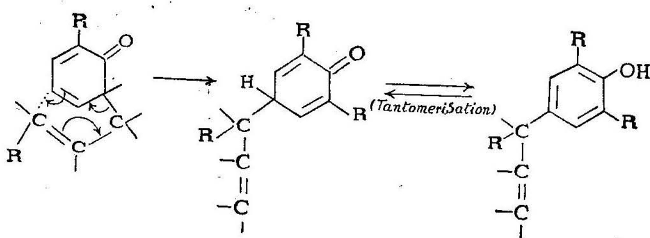
படுகிறது. ஆனால் பேரா, இடப்பெயர்ச்சியில் அல்லிலிக் மாற்றம் (allylic shift) இருப்பதில்லை; அல்லிலிக் தொகுதி துவக்க நிலையில் ஈதரில் இருப்பது போலவே காணப்படுகிறது.

ஆர்த்தோ அமைப்பு மாற்றத்திற்கு இயங்குமுறை :—

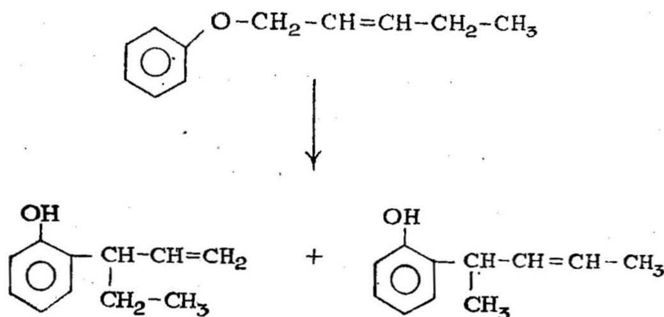


இதற்கு வினை ஊக்கி தேவைப்படுவதில்லை.

ஆர்த்தோ இடங்களில் ஃ கை டி ர ச ன் இல்லையானால் இரண்டாவது ஓர் இடப்பெயர்ச்சி தொடர்கிறது.



γ இடத்தில் அல்லைல் தொகுதியையுடைய (Aro—C—C=C—R System) ஈதர்கள், சிலசமயங்களில் இயல்பற்ற விளைபொருள்களைக் (abnormal products) கொடுக்கின்றன. அதில் β-கரியணுவானது வளையத்துடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

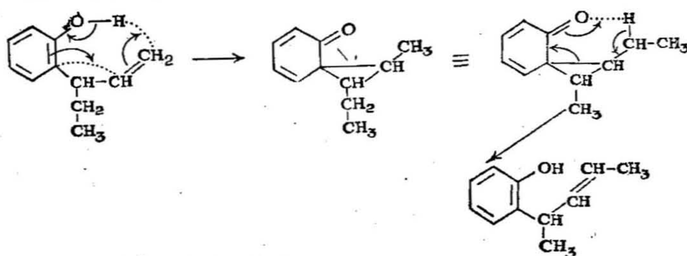


இயல்பான விளைபொருள் (Normal product)

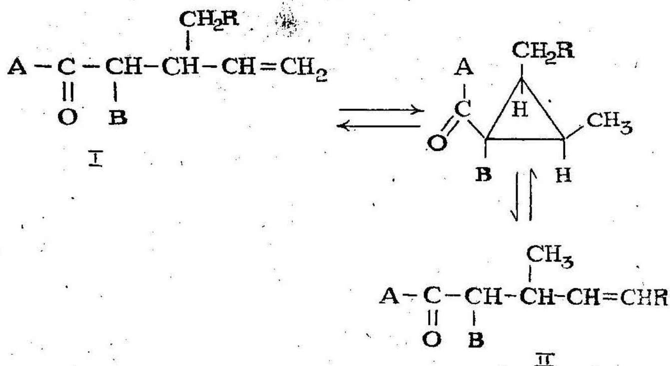
இயல்பற்ற விளைபொருள் (Abnormal product)

இயல்பற்ற விளைபொருள் நேரடியாகத் துவக்க ஈதரிலிருந்து உண்டாவதில்லை. இயல்பான விளைபொருள் மீண்டும் ஓர் அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படுவதால் இயல்பற்ற விளைபொருள் உண்டாகிறது.

இயங்குமுறை:



பொதுவாக "இயல்பற்ற" கிளைசன் அமைப்பு மாற்றம் I போன்றவைகளை வளையபுரோப்பேன் கண்ணியில் (cyclic propane) மூலமாக II ஆக மாற்றுகின்றது.

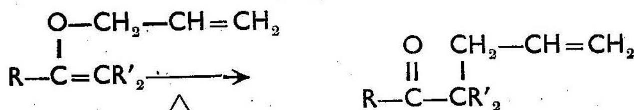


A= H, R, Ar, OR. etc.

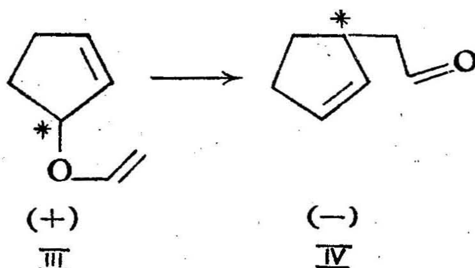
B= H, R, Ar, COR, COA, COOR etc.

ஈனுல்களின் அல்லைல் ஈதர்களும் (allyl ethers of enols) கிளைசன் அமைப்பு மாற்றத்தைத் தருகின்றன.

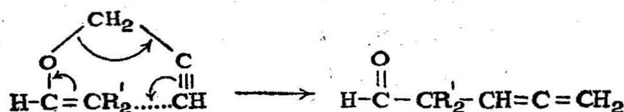
(உ-ம்)



R'=H ஆக இருந்தபோதும் இறுதியாக நடைபெறும் இயங்கு சமநிலை ஆக்கல் (Final tautomerism) நடைபெறுவதில்லை. ஏனெனில், அரோமேட்டிசிடி (Aromaticity) இல்லை; கீட்டோன்கள் தான் ஈனுல்களை விட நிலைத்தவை. இதன் இயங்கு முறை அல்லைல் அரைல் ஈதர்களின் இயங்கு முறை ஒத்ததோ ஆகும். ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய III, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய IV ஆக மாற்றமடைகிறதென்பது, இவ்வுண்மையை விளக்கும்.

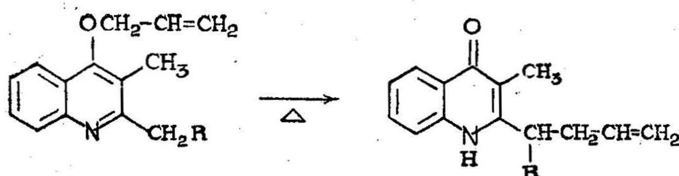


கிளேசன் அமைப்பு மாற்றத்தை ஒத்த பல்வேறு அமைப்பு மாற்றங்கள் உள்ளன. புரோப்பார்சில் வினைல் ஈதர்கள் (Propargyl Vinyl ethers), அல்லீனிக் ஆல்டிஹைடு (allenic aldehydes) களைக்கொடுக்கின்றன.



ஒரு சிலவற்றில் மெட்டா பக்கச் சங்கிலியின் (meta side chain) *α* இடத்திற்கு இடமாற்றம் நடைபெறுகிறது.

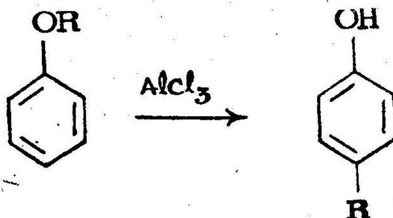
(உ-ம்)



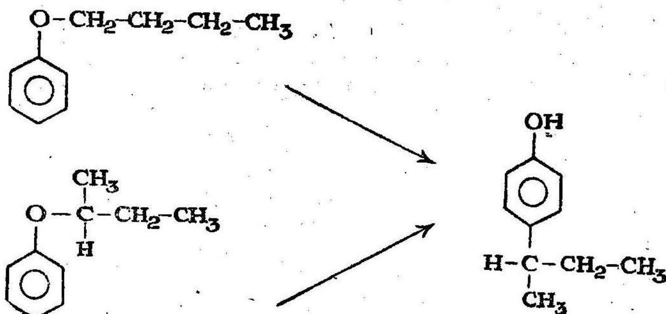
இதன் இயங்குமுறை பேரா-கிளேசன் அமைப்பு மாற்றத்திற்குரியதேயாகும்.

பீனுலிக் ஈதர்களின் அமைப்பு மாற்றம்

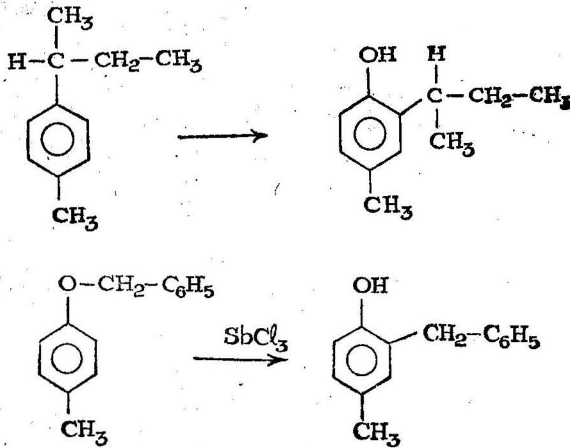
(Rearrangement of Phenolic Ethers)



இவ்வினை ஃபிரீசு அமைப்பு மாற்றத்திற்கு (Fries rearrangement) ஒத்தது. பீனைல் n-பியூட்டைல் ஈதர் (Phenyl n - butyl ether], பீனைல் ஈரிணைய பியூட்டைல் ஈதர் [Phenyl secondary butyl ether] ஆகிய இரண்டும் பேரா ஈரிணைய பியூட்டைல் பீனுலைக் [para secondary butyl phenol] கொடுக்கின்றன.



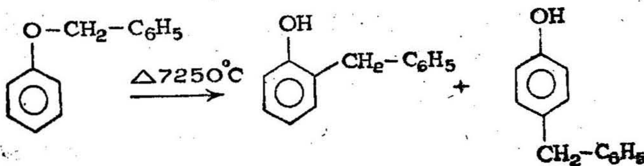
ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பேரா-டொலைல் ஈரிணைய பியூட்டைல் ஈதர் [P-tolyl sec-butyl ether] சிறிது உருவ அமைப்பு, மீட்சியுடன் [with some retention of configuration) 2-ஈரிணைய பியூட்டைல் -4-மீத்தைல் பீனுலைக் கொடுக்கின்றது. இதனுல் இவ்வமைப்புமாற்றம் மூலக்கூற்று உள்ளிடை (Intramolecular rearrangement) வினையாகும்.



ஒரு சில வினைகள் வினை ஊக்கி (catalyst) இன்றியே நடைபெறுகின்றன.

(உ-ம்)

பீனைல் பென்சைல் ஈதரை 250° Cக்கு மேல் வெப்பப்படுத்தினால் ஆர்த்தோ பென்சைல் பீனாலும், பேரா பென்சைல் பீனாலும் கிடைக்கின்றது.

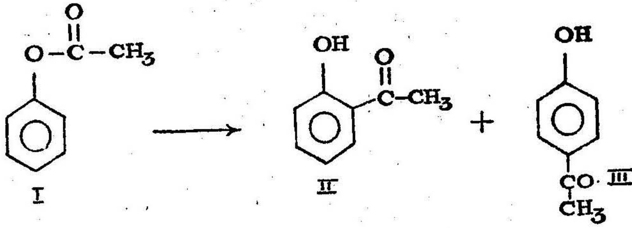


இத்துடன் பீனாலும் (phenol), டொலூயீனும் (Toluene) கிடைக்கப்பெறுவதால் இந்த வெப்ப வினை, மூலக்கூற்றிடை (intermolecular) நடைபெறுகிறது எனலாம். இது பெரும்பாலும் தனித்தியங்கு உறுப்பு வினையாக (free radical reaction) இருந்தாலும் இருக்கலாம்.

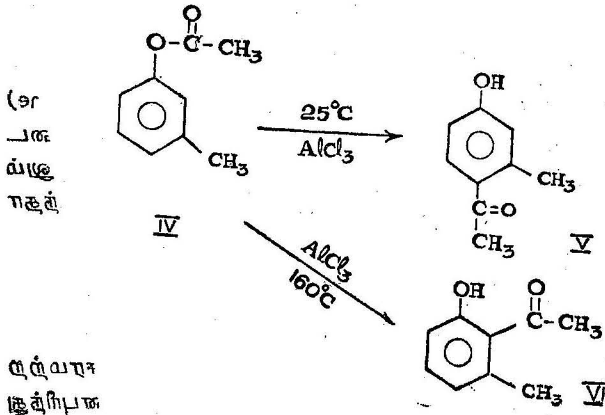
ப்ரீசு அமைப்பு மாற்றம்
(Fries rearrangement)

பீனைல் அசிட்டேட்டுக்களை I (phenyl acetates) ஈரமற்ற (anhydrons) அலுமினியம் குளோரைடுகளுடன் வினைபுரிந்து

ஆர்த்தோ கைடிராக்சி அசிட்டோ பினோன்களையும் [II] (O-hydroxy aceto phenone) பேரா கைடிராக்சி அசிட்டோ பினோன்களையும் [III] (P-hydroxy Aceto phenone) கொடுக்கின்றன. இவ்வினைக்கு ப்ரீசு அமைப்பு மாற்றமென்று பெயர்.

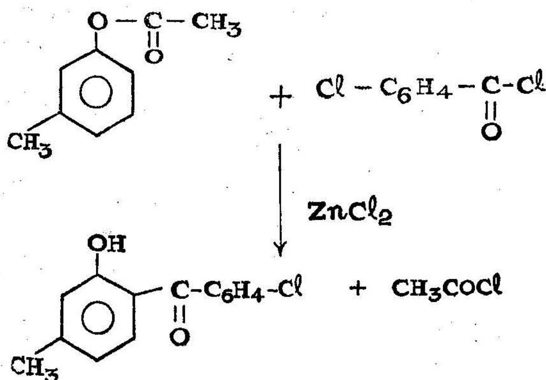


இவ்விடமாற்றத்தில் இடம் பெயரும் தொகுதி ஆர்த்தோ அல்லது பேரா இடத்தைத்தான் அடைகின்றது. மெட்டா இடத்தை அடைவதில்லை. பேரா வினைபொருள் அதிகம் கிடைக்கின்றதா அல்லது ஆர்த்தோ வினைபொருள் அதிகம் கிடைக்கின்றதா என்பது வெப்ப நிலையைப் பொருத்தது. எடுத்துக்காட்டாக மெட்டா கிரைசல் அசிட்டேட்டு IV (meta crysyl acetate) அலுமினியம் குளோரைடுடன் [Aluminium chloride] 25°Cஇல் வினை புரிந்து 80% பேரா கைடிராக்சி கீட்டோன்களைக் V கொடுக்கிறது. வெப்பநிலை 160°Cக்கு உயரும்போது ஆர்த்தோ சேர்மம் VI 95% ஆக உயருகிறது.

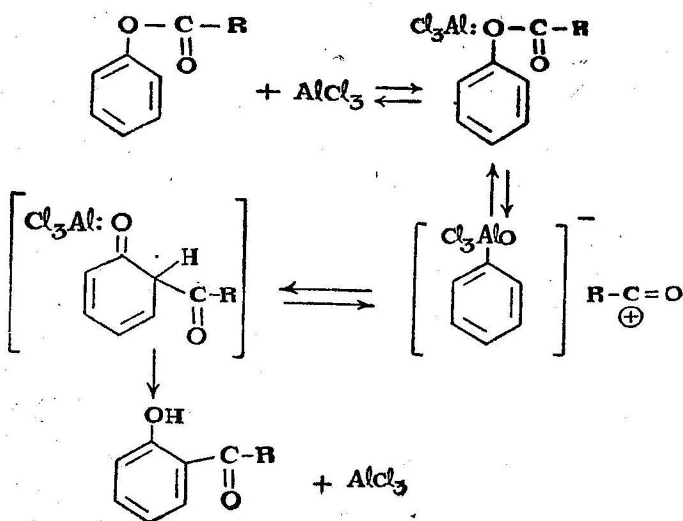


இயங்குமுறை :

இவ்வினை மூலக்கூற்றிடை (Intermolecular) நடைபெறுகிறது. அசிட்டைல் தொகுதி மூலக்கூற்றிலிருந்து பிரிந்து தன் இச்சைப்படி ஆர்த்தோ அல்லது பேரா இடத்தை அடைகிறது. கீழே காணும் எடுத்துக்காட்டு அசிட்டைல் தொகுதி தனித்தியங்குகிறது என்பதற்கு ஓர் உதாரணமாகும்.



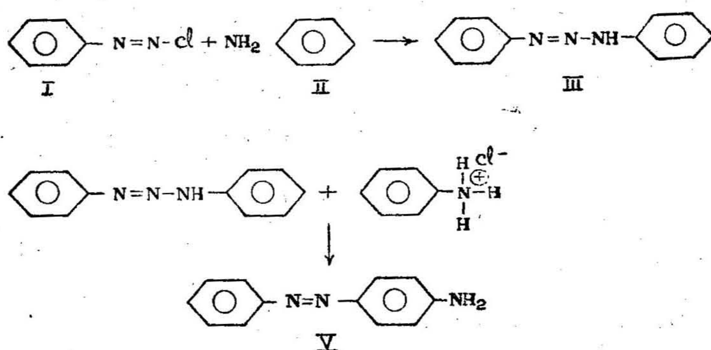
கீழ்க்கண்டவாறு இயங்குமுறை நடைபெறும்.



முதலில் $AlCl_3$ பினைல் அசிட்டேட்டுடன் சேர்ந்து ஒரு கூட்டு வினைபொருளை (adduct) உண்டாக்குகிறது. பின்னர் அசைல் எதிர் அயனி (acyl cation) தனியே பிரிந்து ஆர்த்தோ இடத்தைத் தாக்குகிறது. $AlCl_3$ பிரிய ஆர்த்தோ ஃகைடிராக்சி வினைபொருள் கிடைக்கின்றது.

டையசோ அமினோ—அமினோ அசோ அமைப்பு மாற்றம் (Diazo amino-aminoazo rearrangement)

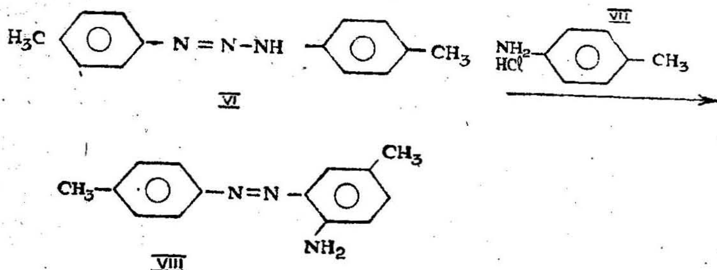
பினைல் டையசோனியம் குளோரைடு I (phenyl diazonium chloride), அனிலீனுடன் (II) வினை புரிந்து டையசோ அமினோ பென்சீனைக் III, (diazomino benzene) கொடுக்கிறது. இந்தச் சேர்மத்தை அனிலின் கைடிரோ குளோரைடு IV (aniline Hydrochloride) உடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால் பேரா அமினோ அசோ பென்சீன் V (para amino azobenzene) கிடைக்கிறது.



இங்கு நைட்டிரசன் மீதுள்ள $C_6H_5N_2$ தொகுதியானது பென்சீன் வளையத்திலுள்ள பேரா இடத்திற்கு இடம் பெயருகிறது.

பேரா இடம் அடைக்கப்பட்டிருந்தால் ஆர்த்தோ இடத்திற்கு இடப்பெயர்ச்சியடைகிறது. உதாரணமாக டையசோ அமினோ டொலுயீன் (VI) (diazo amino Toluene), பேரா டொலுயீன் கைடிரோ குளோரைடின் VI முன்னிலையில் 4' 5— இரு மீத்தைல்

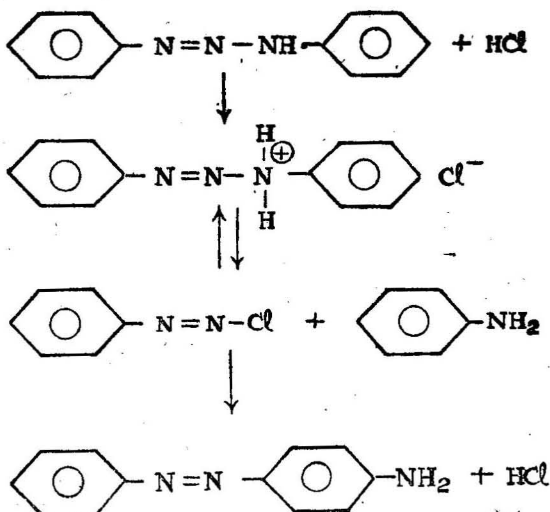
—2— அமினோ அசோ பென்சீனைத் (VIII) (4′—5—dimethyl—2—amino azo benzene) தருகிறது.



இங்கு, C_7H_7—N_2 தொகுதி அமினோ தொகுதிக்கு ஆர்த்தோ இடத்தை அடைகிறது.

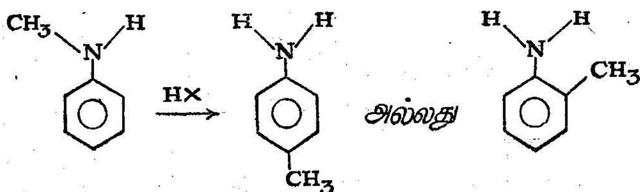
இயங்குமுறை :

டையசோ அமினோ-அமினோஅசோ அமைப்பு மாற்றத்தில் அரைல் டையசோனியம் குளோரைடும், அமீனும் (free amine) உண்டாகின்றன. அவ்வாறு உண்டான அமீன் டையசோனியம் "சுருக்கு வினை"க்கு (diazonium condensation reaction) உட்படுகிறது.

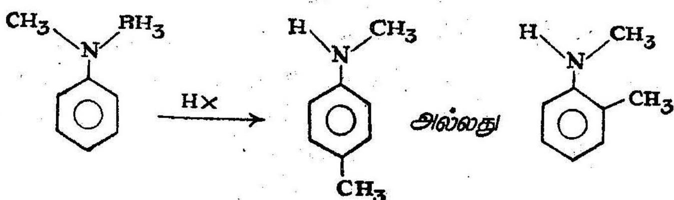


இல்கைல் அனிலீன் அமைப்பு மாற்றம்
(Rearrangement of alkylaniline)

அல்கைல் அனிலின் கைடிரோ குளோரைடை 250°C—350°Cக்கு வெப்பப்படுத்தினுல் பேரா அல்லது ஆர்த்தோ மீத்தைல்அனிலின் கிடைக்கின்றது.

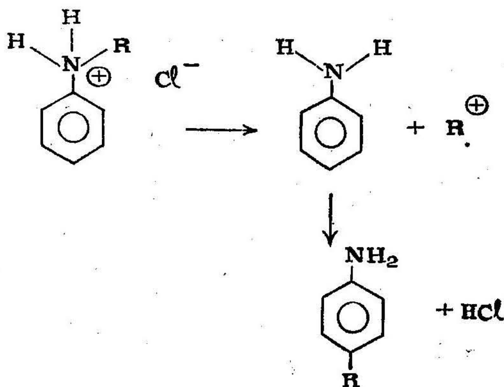


இதேபோன்று டை அல்கைல் அனிலீனும் வினை புரிகின்றது.



இயங்குமுறை :

முதலில் அல்கைல் எதிர் அயனி (alkyl cation), நைட்டிரசன் அணுவிலிருந்து பிளவுபட்டு உண்டாகிறது. இது அரோமேட்டிக் வளையத்தை (ortho or para) அடைகிறது.



அரோமேட்டிக் மூலக்கூற்றுள் அமைப்பு மாற்றங்கள்
(Aromatic intramolecular rearrangements)

நான்கு முக்கியமான அமைப்பு மாற்றங்களை இதன்கீழ் கூறலாம்.

1. பென்சிடீன் அமைப்பு மாற்றம்.
(Benzidine rearrangement)

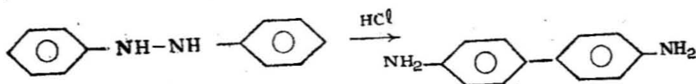
2. சல்பமிக் அமிலங்களின் அமைப்பு மாற்றம்.
(Sulphamic acid rearrangement)

3. நைட்டிரோ அமீன் அமைப்பு மாற்றம்.
(Rearrangement of nitro amine)

4. சோமலெட்-ஃகாசர் அமைப்பு மாற்றம்.
(Sommelet-Hauser rearrangement)

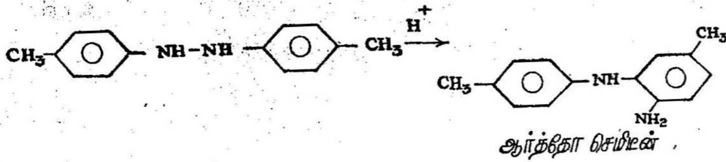
பென்சிடீன் அமைப்பு மாற்றம்
(Benzidine rearrangement)

கைடிரசோ பென்சீன்களை (Hydrazobenzene) நீர்த்த கைடிரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்க்கும்போது, பேரா-பேரா இரு அமினோ பைபினைல்கள் (P-P-diaminobiphenyls) கிடைக்கின்றன.

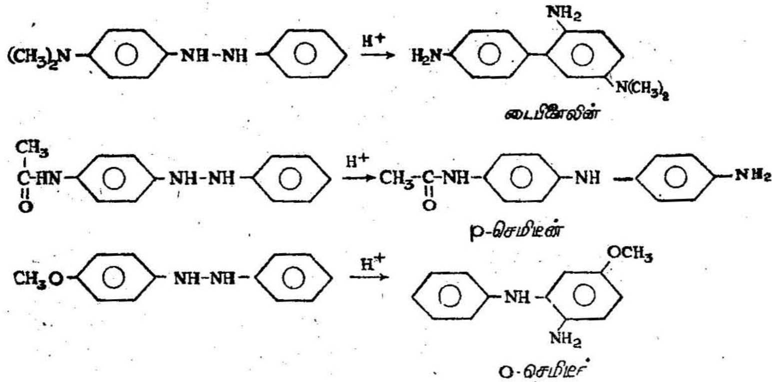


பென்சிடீன்

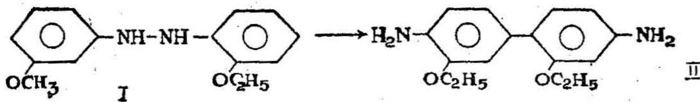
இவ்வமைப்பு மாற்றம் நடைபெற்று பென்சிடீன் விளை பொருளாகக் கிடைக்க வேண்டுமாயின், டையசோ பென்சீனின் இரண்டு பேரா இடங்களும் அடைக்கப்படாமல் இருக்க வேண்டுதல் அவசியம். இரண்டு பேரா இடங்களும் அடைக்கப்பட்டிருந்தால் ஆர்த்தோ செமிடீன் (ortho semidine) கிடைக்கும்.

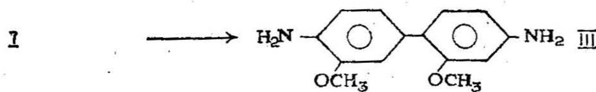


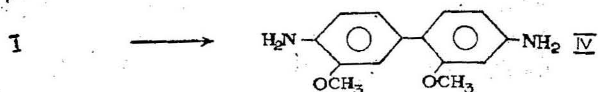
ஏதேனும் ஒரு பேரா இடம் அடைக்கப்பட்டிருந்தால்ஆர்த்தோ செமிடீன் அல்லது பேரா செமிடீன் (para semidine) அல்லது இரண்டும் சேர்ந்த கலவை கிடைக்கும்.



இவ்வமைப்பு மாற்றம் இயங்குமுறை பற்றி பல்வேறு கருத்துக் கள் நிலவி வந்தன. ஒரு சாரார், தனித்தியங்கு உறுப்புகள் முத லில் உண்டாகிப் பின்னர் ஒன்று சேருகிறது என்றனர். இதைக் கீழே கண்ட எடுத்துக்காட்டின் மூலம் தவறு என நிரூபிக்கலாம்.

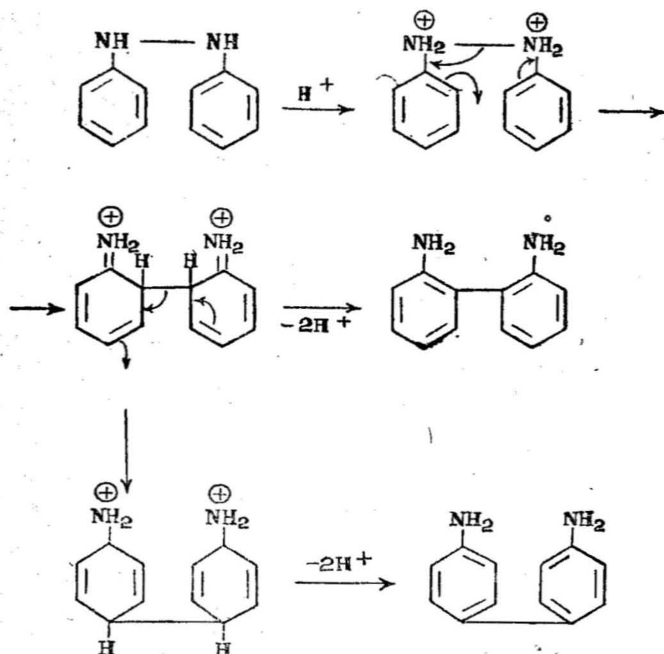






இவ்வமைப்பு மாற்றத்தின்போது மூலக்கூறுகள் பிளவுபட்டு பின்னர் ஒன்று சேருவது உண்மையானால் கிடைக்கப்பெறவேண்டிய வினைபொருள்கள் II, III, IV ஆகும். ஆனால், உண்மையாகக் கிடைக்கப் பெற்றது IV ஒன்றுதான். எனவே, இவ்வமைப்பு மாற்றம் மூலக்கூறு பிளவுபடாமலேயே நடைபெறுகிறது என்பது தெளிவாகும்.

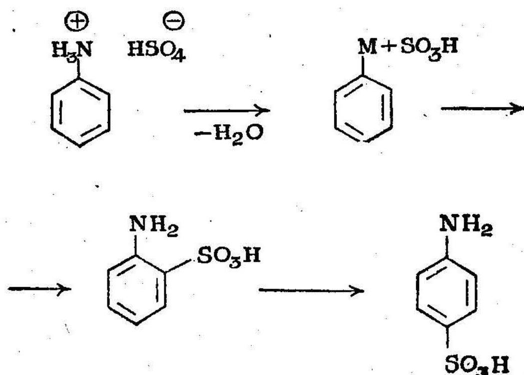
இயங்குமுறை :



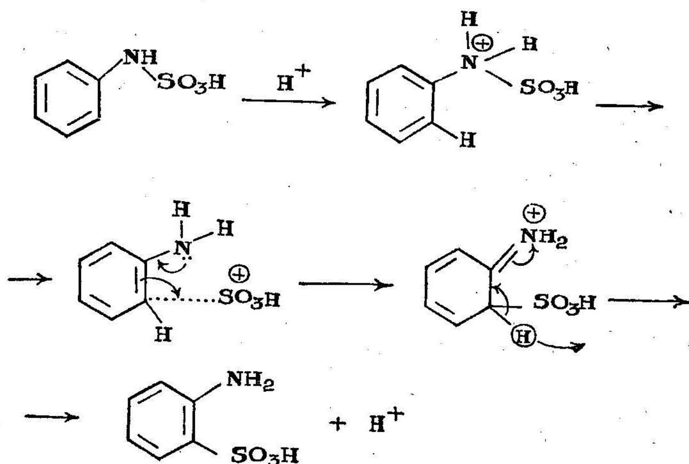
சல்பமிக் அமிலங்களின் அமைப்பு மாற்றம்
(Sulphamic acid rearrangement)

சல்ஃபமிக் அமிலங்களை இரு வழிகளில் தயாரிக்கலாம். ஒரு முறையில் அனிலீனை ஒலியத்துடன் (oleum) அதிக வெப்பநிலைக்கு உட்படுத்த வேண்டும். சல்போனேசன் (sulphonation) வினை மீளுந்தன்மை (reversible) உடையது.

இரண்டாவது முறையில் அனிலீன் சல்பேட்டை மிதமாக வெப்பப்படுத்த வேண்டும். இம்முறை "Baking process" என்று அழைக்கப்படுகிறது. பாம்பர்சரின்படி (Bomberger) இவ்வினை கீழ்க் கண்டவாறு இயங்குகிறது.

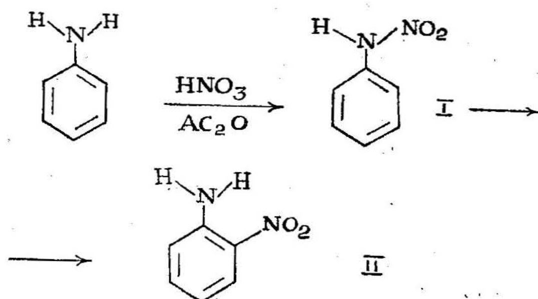


ஆர்த்தோ இடமாற்றத்திற்கு இயங்கு முறை

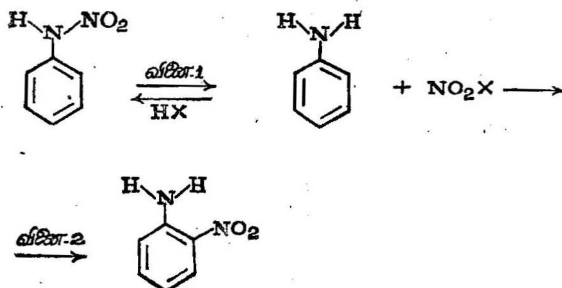


நைட்டிரோ அமைப்பு மாற்றம்
(Rearrangement of nitro amine)

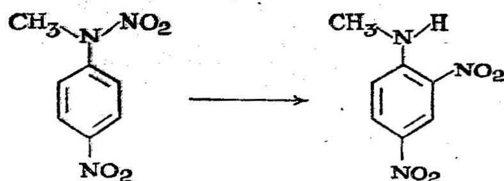
அனிலீனை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் அசிட்டிக் அன்கைடிரைடு ஊடகத்தில் வினைபுரியச் செய்யும் பொழுது N-நைட்டிரோ அனிலீன் (I) உண்டாகிறது. இது அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஆர்த்தோ நைட்டிரோ அனிலீனை (II) கொடுக்கின்றது.



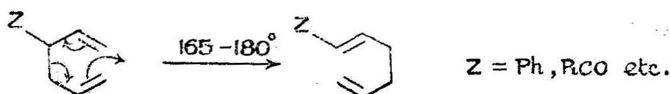
முதலில் நைட்டிரோ தொகுதி அமிலமேற்றப்படுகிறது. இதனால் NO_2X கும் அனிலீனும் உண்டாகின்றன. (வினை 1) பிறகு NO_2 தொகுதி ஆர்த்தோ இடத்திற்கு ஏற்றப்படுகிறது (வினை 2).



P-நைட்டிரோ N-மீத்தைல் N-நைட்டிரோ அனிலீன் (P-nitro-N-methyl N-nitro aniline), 2:4 இரு நைட்ரோ N-மீத்தைல் அனிலீனைக் கொடுக்கிறது.



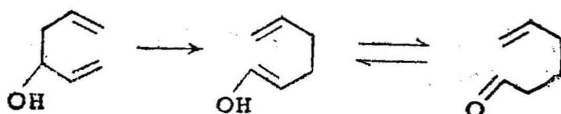
கோப் அமைப்பு மாற்றம்
(Cope rearrangement)



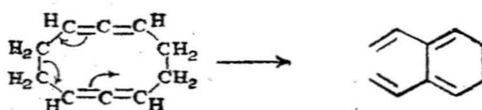
இவ்விடமாற்றத்தில், 1:5 டையீன்களை வெப்பபப்படுத்தினால் அவைகள் மாற்றுகின்றன (isomerised). டையீன் 3:4-இணைப்பின் சமச்சீர் உடையதாக இருப்பின் வினை விளை பொருள் துவக்கப் பொருளை ஒத்திருக்கிறது.



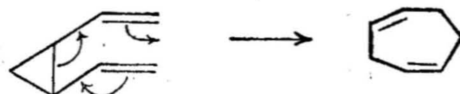
எனவே, கோப் இடமாற்றம் 3:4 இணைப்பில் சமச்சீரற்ற டையீன்களில் காணப்படுகிறது. எந்த 1:5 டையீனும் இந்த இட மாற்றத்திற்கு உட்படுகிறது. உதாரணமாக 3-மீத்தைல் 1:5 கெச்சா டையீனை வெப்பப்படுத்தும் (300°C) போது 1:5 கெப்டா டையீனை கொடுக்கின்றது. இவ்வினை மீளுந்தன்மையுடையது. 3 கைடிராக்சி 1:5 டையீன்களின் விளை பொருள் மீளுந்தன்மை உடையனவல்ல. ஏனெனில் விளைபொருள், ஆல்டீகைடாகவோ அல்லது கீட்டோனாகவோ இயங்கு சமநிலையாக்கப்படுகிறது.



இதற்கு ஆக்சி-கோப் அமைப்பு மாற்றம் (Oxy-cope rearrangement) என்று பெயர். 1:5 டையீன் முறை ஒரு வளையத்தினுள் இருந்தாலும் அல்லது அல்லீனிக் (allenic system) முறையின் ஒரு பகுதியாக இருந்தாலும் இவ்வமைப்பு மாற்றம் நடைபெறும்.

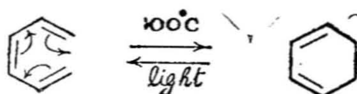


ஆனால், இரட்டை இணைப்புகள் (double bonds) அரோமேட்டிக் முறையின் ஒரு பகுதியாய் இருப்பின் இவ்வினை நடைபெறுவதில்லை. உ-ம். 4-பினைல்-1-பியூட்டீன். இரு இரட்டை இணைப்புகளும் வினைல் தொகுதியில் (vinyl groups) வளையத்திற்கு அடுத்தாற்போன்று இருந்தால், வினை விளைபொருள் நான்கு கரியணுவை அதிகமாக வளையத்தில் பெற்றிருக்கும்.

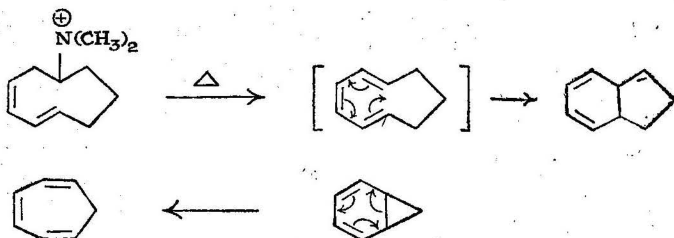

divinye
Cyclo propane



கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள (conjugated triene) இவ்விட மாற்றத்திற்குட்படும்.



மேலும் சில எடுத்துக்காட்டுகள்:



நார் கேராடையீன் (nor caradiene)



கோப் அமைப்பு மாற்றத்தை ஒத்த பல வினைகள் உள்ளன.

BIBLIOGRAPHY

1. Advanced Organic Chemistry Reaction Mechanism and Structure by Jerry March (Mac Graw Hill)

2. Theoretical Principles of Organic Chemistry: by O. Rentov (M. R. Publishers Moscow)

3. Organic Chemistry by I. L. Finar, Vol. I and II

4. Mechanism and Structure in Organic Chemistry by E. S. Gould (Holt, Newyork)

5. Organic Name Reactions by Helmnt Krauch and Werner Kurlz (John Wiley & Sons Inc.)

6. Molecular Rearrangements by Pde Mayo ed (Interscience New York)

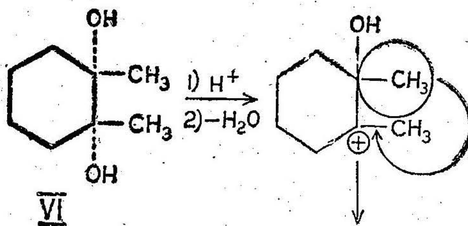
பிழைதிருத்தம்

பக்கம்	வரி	பிழை	திருத்தம்
1	19	பிணக்கோலான்	பிணக்கோலோன்
2	1	-CH	CH_3
,,	13	N-N இரு மீத்தைல்(பினைல் மீத்தல்) மீத்தைல் அமீனுக. (II) [N-N dimethyl (phenye methyl) Methylamine]	N-N இரு மீத்தைல் α-பினைல்) இத்தைல் அமீனுக (II)[N-N dimethyl(α-Phenyl Ethylamine]
9	15	மேலே காணலாம்	மேலே காணலாம் என்பதை நீக்கிவிடுக.
,,	20	$O-C(=O)-C(C_6H_5)(OH)-C_6H_5$	$\overset{\ominus}{O}-C(=O)-C(C_6H_5)(OH)-C_6H_5$
10	3	$R-C(=O)-CH_2N_2$ III	$R-C(=O)-CHN_2$ III
,,	15	$R-C(=O)-CH=\overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}$	$R-C(=O)-CH=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$
,,	,,	$R'NH_3$	$R'NH_2$
14	VII	$H_2\overset{\oplus}{O}-C(=W-R)-R'$ VII	$\overset{\oplus}{H_2}O-C(=N-R)-R'$ VII
,,	2	VH_1 O வை	V, H_2O வை
15	5	கைடிரின்ட் 8 : 9 ஈன் -4-ஒன் (Hyrind) 8 : 9 en- 4-one) உண்டாகின்றது.	கைடிரின்ட் 8 : 9 ஈன் -4-ஒன் - ஐ (Hydrind 8 : 9 en -4-one) உண்டாக்குகின்றது.

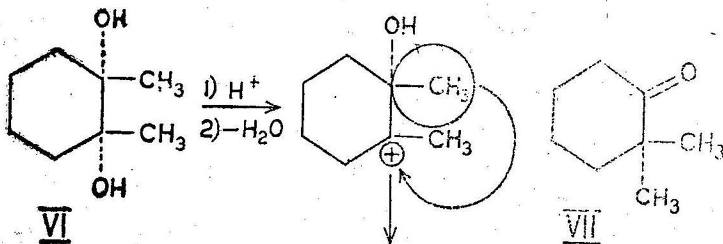
பக்கம்	வரி	பிழை	திருத்தம்
17	6	அமைடுடன் I NaOBr வினைபுரிந்து புரோமைடு ஐக் II கொடுக்கின்றது.	அமைடு (I) உடன் NaOBr வினைபுரிந்து புரோமைடு II ஐக் கொடுக்கின்றது.
18	9	(*3 : 4* Dihydroxy Methylene Aniline)	(*3 : 4* Methylene dioxy Aniline)
,,	20	இலாசன் (Lossen-curtius), கர்ட்டியசு	இலாசன்-கர்ட்டியசு (Lossen-Curtius)
21	2	$\xrightarrow{C_6H_5\ Cocl}$	$\xrightarrow{C_6H_5\ COCl}$
,	5	இடைநிலைச் சேர்மம் (Intermediate cpds)	இடைநிலைச் சேர்பம் (Intermediate compound)
25		$CH_3-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-NH-C_6H_5$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-NH-C_6H_5$
27	3	XVI	XVII
,,	4	XVI	XVII
29	3	(alsyclic amines)	(alicyclic amines)
31	4	கார்போனியம் அயான் X A	கார்போனியம் அயான் IX A
32	2	VII A	V A
38	3	$R-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-\overset{\overset{R_2}{\vert}}{\underset{\underset{cl}{\vert}}{C}}-R_3+\overline{OR_4}$	$R_1-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-\overset{\overset{R_2}{\vert}}{\underset{\underset{Cl}{\vert}}{C}}-R_3+\overline{OR_4}$
40	2	(*a*:Q dihalo ketones)	(*a*:*a* dihalo ketones)
,,	4	(*a*, B unsaturatecd esters)	(a, β unsaturated esters)
41	8	கைடிராக்கில் அமீனுடன்	ஸைகடிராக்சில் அமீனுடன்
,,	14	γ	y
42		படங்களில் உள்ள γ யை	y ஆகக் கொள்க
43	7	நைட்ரல்	நைட்ரைல்

பக்கம்	வரி	பிழை	திருத்தம்
43	9	நைட்ரல்	நைட்.ரைல்
,,	17	முக்கியமான விளை பொருள்	முக்கியமான விளை பொருள் α - நேப்தாயிக் அமிலம்
46	2	சோடாமைடுடன்	சோடமைடுடன்
47	1	மாற்றம்	மாற்றத்தை
48		முதல் படத்தில் I, II விடப் பட்டுள்ளது.	I, II இணைத்துக்கொள்க
49		உதாரணங்கள் 3, 4 ஆகியவற்றில் Al_2O என்பதை	AC_2O என்று திருத்திக் கொள்க.
50		Al_2O என்பதை	AC_2O என்று திருத்திக் கொள்க
53	24	(Quarternar	(Quarternary
55	15	அரெண்	ஆறெண்
,,	16	தட்டில்லாத	கட்டில்லாத
61	10	இடம் பெயர்ச்சியில்	இடப் பெயர்ச்சியில்
62	6	Tantomerisation)	Tautomerisation
,,	10	,,	,,
63	9	கண்ணியில்	கண்ணியின்
64	8	இயங்குமுறை ஒத்ததோ	இயங்கு முறையை ஒத்ததே
72	1	இல்கைல் அனிலீன் அமைப்பு மாற்றம்	அல்கைல் அனிலீன் அமைப்பு மாற்றம்
77	1	நைட்டிரோ அமைப்பு மாற்றம்	நைட்டிரோ அமீன்களின் அமைப்பு மாற்றம்
87	4	3:4 இணைப்பின்	3:4 இணைப்பில்
87	01	1:5 கெச்சா	1:5 கெக்சா

பிழை : பக்க எண் 7

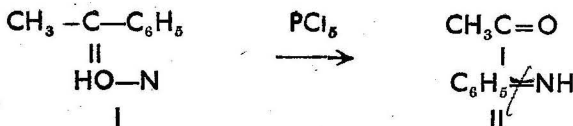


திருத்தம் :

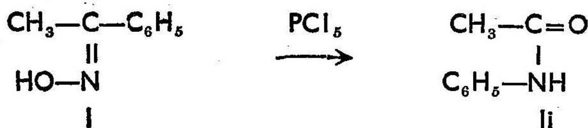


பிழை : பக்க எண் 12

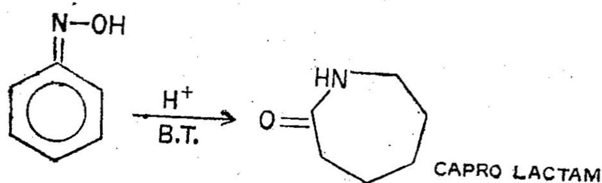
(உ-ம்)



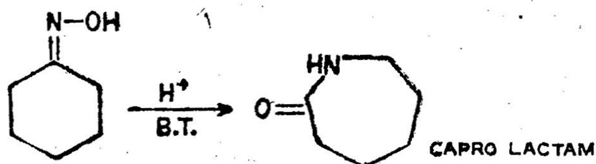
திருத்தம் :



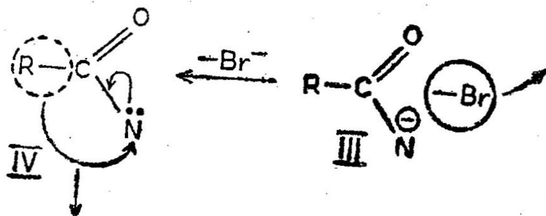
பிழை : பக்க எண் 15



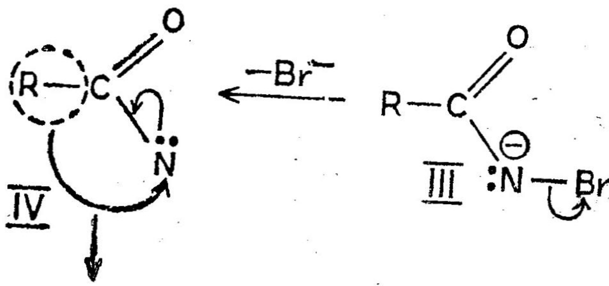
திருத்தம் :



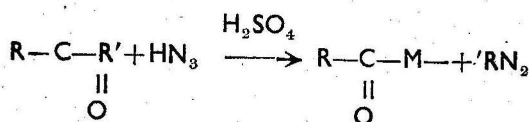
பிழை : பக்க எண் 17



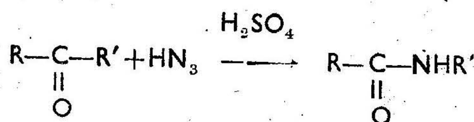
திருத்தம் :



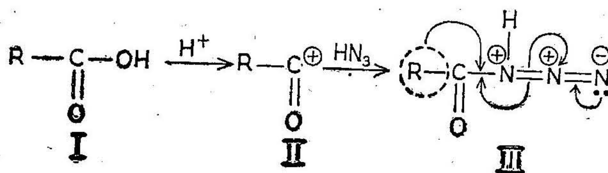
பிழை : பக்க எண் 24



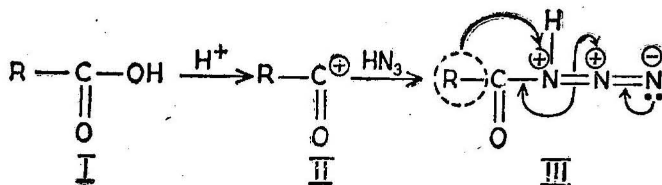
திருத்தம் :



பிழை : பக்க எண் 25



திருத்தம் :



பிழை ; பக்க எண் 30

$C_6H_{11}-CH_2-NH_2$ (I) $\xrightarrow{HNO_2}$ $C_6H_{11}-CH_2OH$ (III) + $C_7H_{13}-OH$ (IV)

திருத்தம் :

$C_7H_{13}-NH_2$ (II) $\xrightarrow{HNO_2}$ $C_6H_{11}-CH_2OH$ (III) + $C_7H_{13}-OH$ (IV)

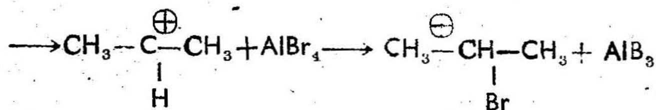
பிழை : பக்க எண் 33

H, $\overset{\oplus}{C}H_2$ $\longrightarrow$ $\oplus$ CH_3 $\xrightarrow{-H^+}$

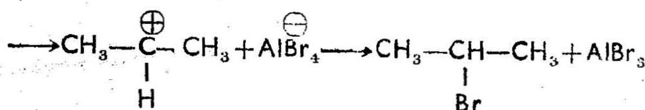
திருத்தம் :

H, $\overset{\oplus}{C}H_2$ $\longrightarrow$ $\oplus$ CH_3 $\xrightarrow{-H^+}$ CH_3

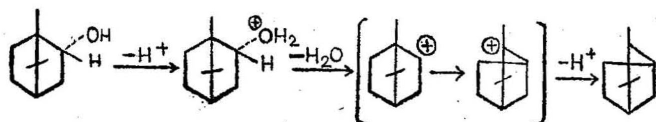
பிழை : பக்க எண் 35



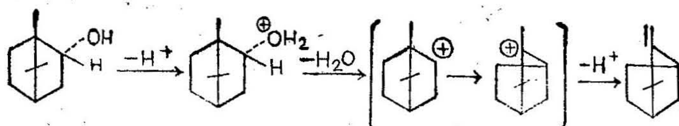
திருத்தம் :



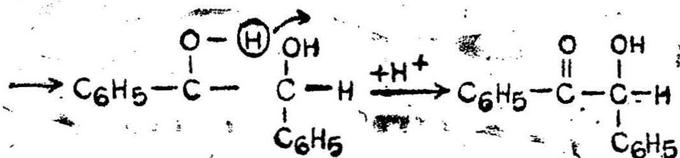
பிழை : பக்க எண் 36



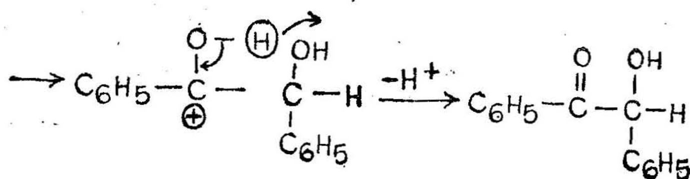
திருத்தம் :



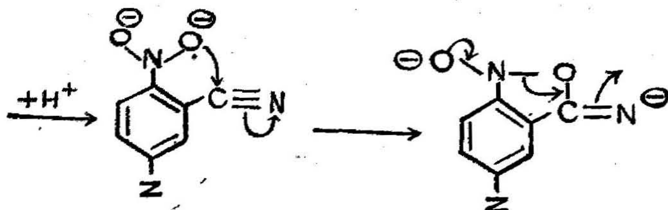
பிழை : பக்க எண் 37



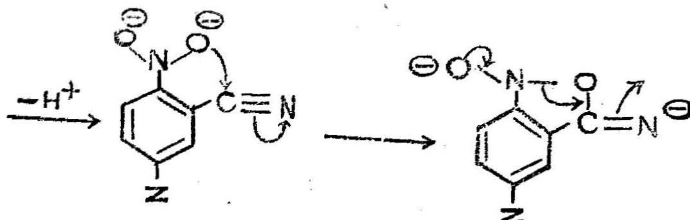
திருத்தம் :



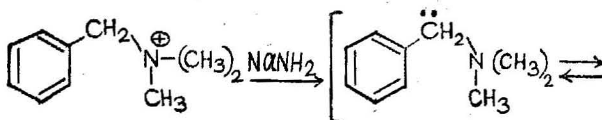
பிழை : பக்க எண் 44



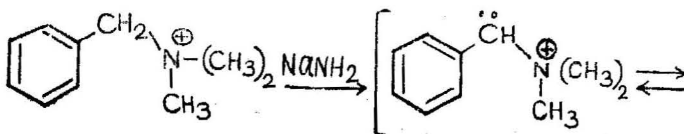
திருத்தம் :



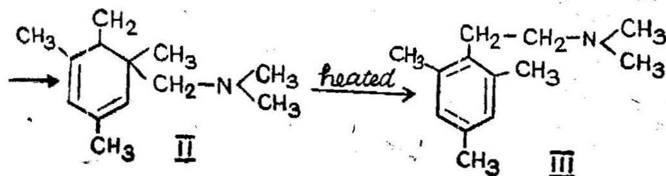
பிழை : பக்க எண் 45



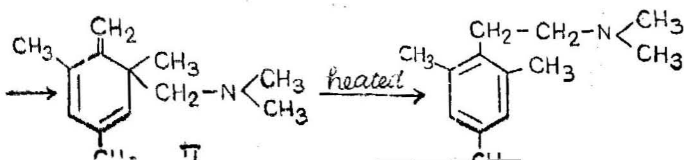
திருத்தம் :



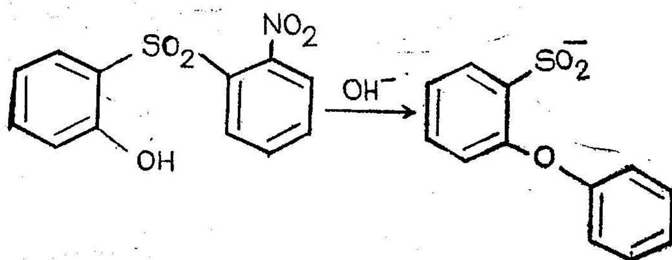
பிழை : பக்க எண் 47



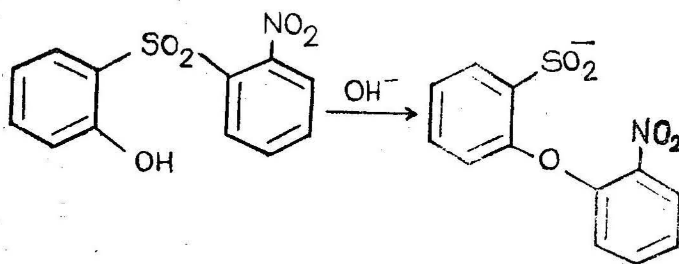
திருத்தம்



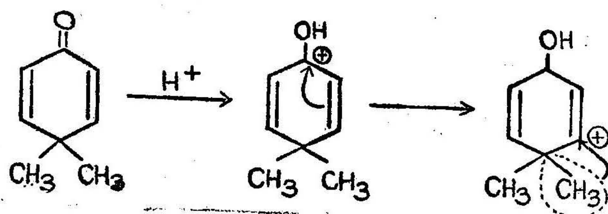
பிழை : பக்க எண் 47



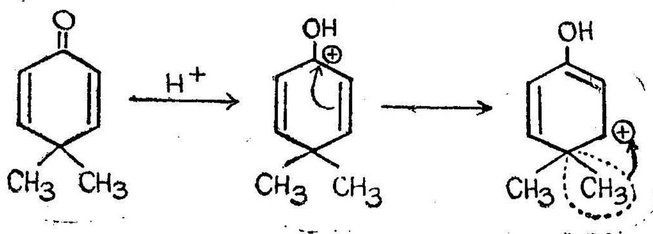
திருத்தம் :



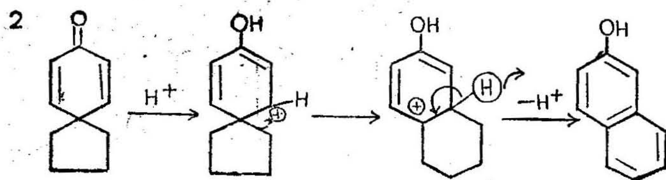
பிழை : பக்க எண் 48



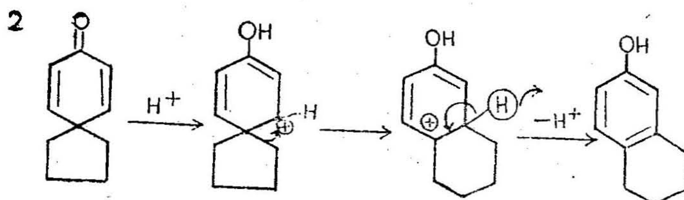
திருத்தம் :



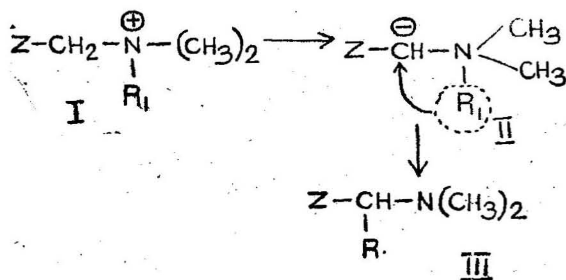
பிழை: பக்க எண் 9



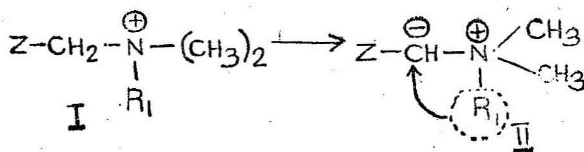
திருத்தம் :



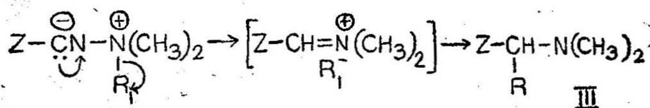
பிழை : பக்க எண் 54



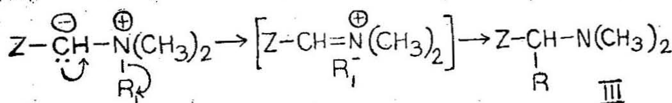
திருத்தம் :



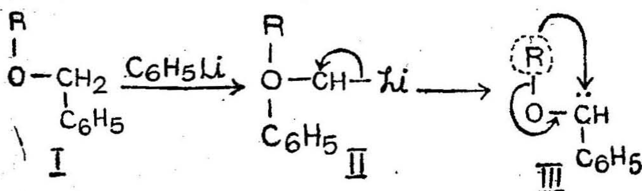
பிழை : பக்க எண் 55



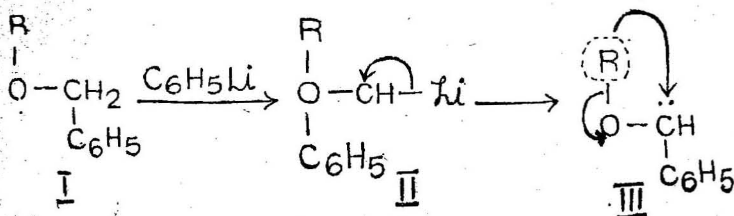
திருத்தம் :



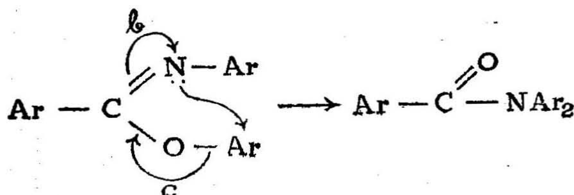
பிழை : பக்க எண் 56



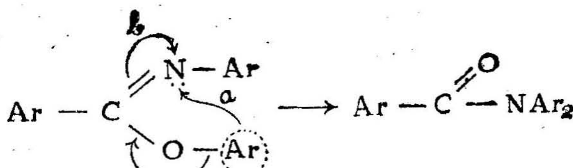
திருத்தம் :



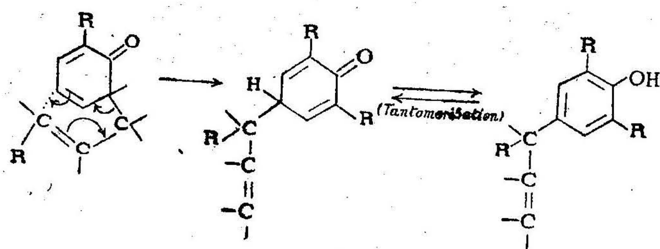
பிழை : பக்க எண் 58



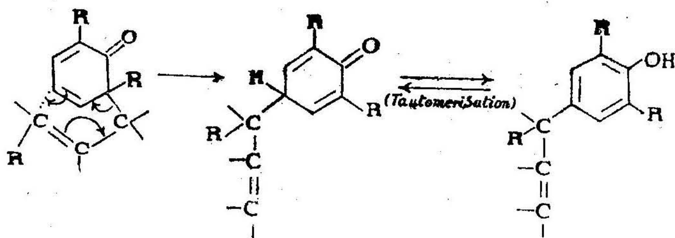
திருத்தம் :



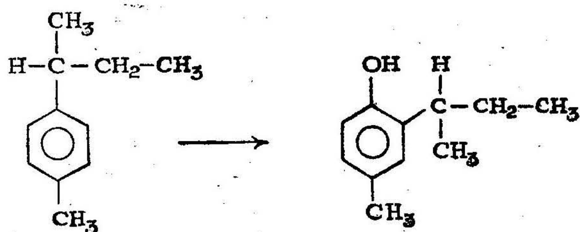
பிழை : பக்க எண் 62



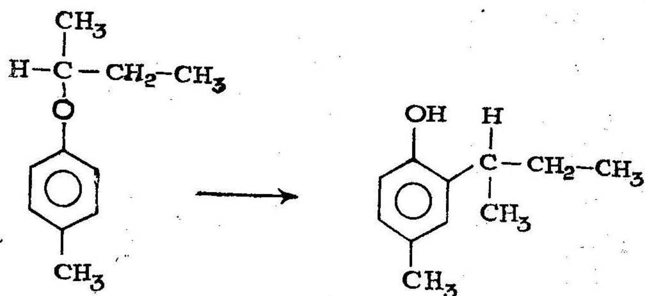
திருத்தம் :



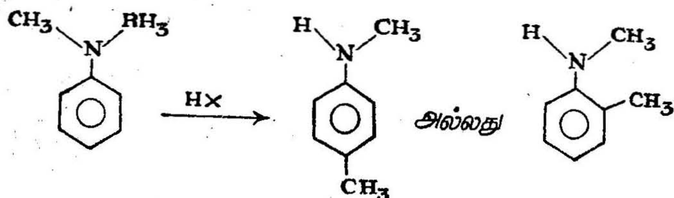
பிழை : பக்க எண் 67



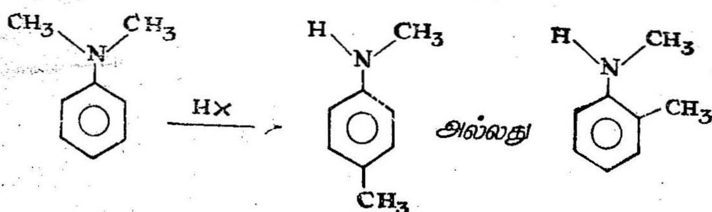
திருத்தம் :



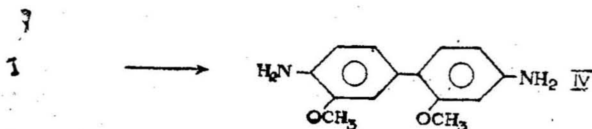
பிழை : பக்க எண் 72



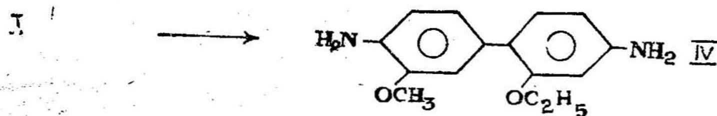
திருத்தம் :



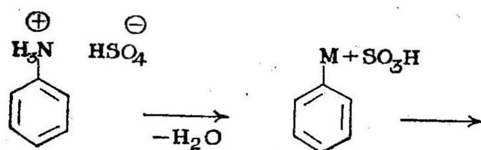
பிழை : பக்க எண் 74



திருத்தம் :



பிழை : பக்க எண் 76



திருத்தம் :

